ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

168. BAND, 5./6. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben im Juni 1934

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM [illegible]

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

J. Arvid Hedvall, A. Floberg und *Pål G. Pålsson*, Über die Änderung der Reaktionsfähigkeit und Auflösungsgeschwindigkeit des Schwefels bei der Umwandlungstemperatur. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 34.)

J. R. Katz und *A. Weidinger*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XIX. Über die Farbstoffadsorption aus der verdünnten Kongorotlösungen als Charakteristikum verschiedener nativer Stärkearten. (Eingegangen am 16. 4. 34)

Fortsetzung: [illegible]

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XV. Über die scharfe untere Temperaturgrenze der Verkleisterung und ihre Variabilität bei den einzelnen Körnern eines Stärkemusters.

Von

J. R. Katz und **E. A. Hanson.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 12. 33.)

Die Verkleisterungstemperatur des einzelnen Stärkekorns ist individuell verschieden. Ähnlich wie jede andere Eigenschaft eines in der Pflanze gewachsenen Gebildes ist die Häufigkeit der Verkleisterungstemperaturen der einzelnen Körner nach einer Frequenzkurve verteilt.

Diese Frequenzkurve ist im höchsten Grade charakteristisch für ein gegebenes Stärkemuster und dessen Verkleisterung.

Im allgemeinen fallen Färbbarkeit in 1%iger Kongorotlösung und Verlust der Anisotropie zusammen. Aber es gibt einige wenige Stärkekörner des erhitzten Musters, die bloss partiell verkleistert sind und einige wenige, welche färbbar geworden sind und doch ihre Anisotropie behalten haben (nach $1^1/_2$stündiger Verkleisterung).

1. Auch die Untersuchung der Verkleisterung als Grenzprozess führt (anscheinend) zu einer scharfen unteren Temperaturgrenze der Verkleisterung (bei einem aus vielen Stärkekörnern bestehenden Muster).

Vielfach findet man in der Stärkeliteratur die Angabe, dass die Verkleisterung erst bei einer genau definierten Temperatur anfängt, welche nicht selten auf einige Zehntel Grade genau angegeben wird[2]). Diese Temperatur wird vielfach die Verkleisterungstemperatur genannt. Tabelle 1 gibt eine nützliche Übersicht[3]), bei welcher und bei wie verschiedener Temperatur der erste Anfang und die weiteren Stadia der Verkleisterung bei verschiedenen nativen Stärkearten

---

[1]) XIV. Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **167**, 129. 1933. [2]) Nach der optischen Methode M. Samecs z. B. (Kollch. Beih. **3**, 126. 1912. Kolloidchemie der Stärke, Th. Steinkopff, Leipzig und Dresden, 1926, S. 162) gelingt es leicht und sicher, die untere Temperaturgrenze der Verkleisterung eines gegebenen Stärkemusters auf 0·2° genau anzugeben; der erstgenannte von uns kann diese Tatsache aus eigener ausgebreiteter Erfahrung bestens bestätigen (siehe Bioch. Z. **257**, 385. 1933).
[3]) E. Lippmann, J. pr. Ch. **63**, 51. 1861.

liegen[1]). Der Leser wird gut tun — bei der Beurteilung der verschiedenen Theorien der Verkleisterung — diese Tatsache als wichtiges Argument gelten zu lassen. Wir lassen darum die genannte Tabelle vorangehen.

Tabelle 1.

Verkleisterungstemperaturen verschiedener Stärkearten.

(Orientierungsversuche bei langsam steigender Temperatur.)

Stärkeart	Beginn des deutlichen Aufquellens einzelner Körner	Beginn der eigentlichen Kleisterbildung (einzelne Körner in formlose Masse übergegangen)	Mehrzahl der Körner in formlose Masse übergegangen	Unterschied der Temperatur, wobei deutliches Aufquellen beginnt, und der Temperatur, wobei Übergang in formlose Masse beginnt
a) *A*-Spektrum. (Gramineenstärke)				
Gerste	37˙5	57˙5	62˙5	20
Roggen	45	50	55	5
Mais	50	55	62˙5	5
Weizen	50	65	67˙5	15
Reis	53˙7	58˙7	61˙2	5
b) *B*-Spektrum.				
Kartoffel	46˙2	58˙7	62˙5	12˙5
Rosskastanie	52˙5	56˙3	58˙8	3˙8
Kastanie	52˙5	58˙8	62˙5	6˙3
c) *C*-Spektrum.				
Arum esculentum	45	63˙8	68˙8	18˙8
Arum maculatum	50	58˙8	62˙5	8˙8
Buchweizen[2])	55	68˙8	71˙3	13˙8
Eichel	57˙5	77˙5	87˙5	20
Jatropha utilissima	—	62˙5	68˙8	—
Marantha arundinacea	66˙3	66˙3	70	0
Sago (Sagus Rumphii)	—	66˙3	70	—

[1]) Bei jeder Stärkeart ist diese Temperatur auch nach dem Muster verschieden, d. h. das eine Muster Kartoffelstärke hat eine höhere Verkleisterungstemperatur als das andere. Doch ist es andererseits auffällig, wie gut oft die von verschiedenen Autoren angegebenen Temperaturen übereinstimmen. Siehe auch die ausführliche Abhandlung von E. T. Reichert, The Differentiation and Specifity of Starches in Variation to Genera, Species etc, Carnegie Institute of Washington, 1913, I. Teil, S. 334. [2]) *A*-Ring sehr schwach, kaum sichtbar.

Die Untersuchung der Verkleisterung als Grenzprozess — welche in der X. und in der XIII. Abhandlung dieser Reihe durchgeführt worden ist[1]) — gibt uns ein wertvolles Tatsachenmaterial zur Beurteilung der Frage, ob eine scharfe untere Grenze vorliegt. Denn nur bei dieser Versuchstechnik lässt sich das wirklich entscheiden.

Zuerst wollen wir dann die ganzen Änderungen eines aus vielen Körnern bestehenden Musters besprechen[2]). Wir haben dort gesehen, dass tatsächlich unterhalb einer gewissen Temperatur (beim Erhitzen mit viel Wasser) keine Quellung (d. h. keine Zunahme des Dekantatvolumens) und keine Zunahme der Menge wasserlöslicher Stärke nachweisbar ist. Ebenso ist unterhalb einer gewissen Temperatur keine Änderung des Röntgenspektrums nachweisbar. Tabelle 2 bringt die damals erhaltenen Zahlen, auf deren Bedeutung wir in der vorliegenden Arbeit näher eingehen wollen.

Tabelle 2. Temperaturgrenze der Verkleisterung (als Grenzprozess untersucht).

(Niedrigste Temperatur, bei welcher Änderung nachweisbar ist.)

Stärkeart	Quellung (Dekantatvolum) in Grad	Lösliche Stärke in Grad	Röntgenspektrum in Grad[3])
Weizen	52	$52^1/_2$	54
Kartoffel . . .	56	—	59
Marantha . . .	67	—	70

1° bis 2° niedriger ist noch keine Änderung nachweisbar. Man kann daher nach diesen Versuchen wirklich von einer nahezu scharfen unteren Temperaturgrenze der Verkleisterung sprechen, auch wenn man die Erscheinung als Grenzprozess untersucht; unterhalb dieser Grenze führt Erhitzen mit viel Wasser nicht zu Verkleisterung (bei $1^1/_2$stündigem Erhitzen).

---

[1]) X. Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 346. 1932. XIII. Abhandlung. Z. physikal. Ch. (A) **166**, 27. 1933. [2]) Siehe X. und XIII. Abhandlung dieser Reihe, loc. cit. [3]) Dass man bei der Untersuchung des Röntgenspektrums eine höher gelegene untere Temperaturgrenze findet als nach den beiden anderen Kriterien ist wohl in erster Linie die Folge der geringeren Empfindlichkeit der Röntgenuntersuchungsmethode, also nur scheinbar eine Differenz. Daneben könnte die kleine diffuse Quellung, welche (XIII. Abh., bes. S. 40) das erste Stadium der Verkleisterung bildet, hier im Spiel sein.

2. In Wirklichkeit hat nur das einzelne Stärkekorn eine scharfe untere Temperaturgrenze der Verkleisterung; Frequenzkurve dieser Temperatur bei den einzelnen Körnern eines gegebenen Stärkemusters.

Vergleicht man diese Tatsachen mit dem Ergebnis der XIII. Abhandlung dieser Reihe, nach dem die einzelnen Stärkekörner eines Musters Stärke verschieden resistent gegen Erhitzen sind, so sieht man, dass die Frage eigentlich so lauten soll: gibt es bei dem einzelnen Stärkekorn eine Temperaturgrenze, bis zu welcher das Korn Erhitzen mit Wasser erträgt, während es oberhalb derselben verkleistert?

Wir wollen daher jetzt diese Resistenz des einzelnen Stärkekornes beim Erhitzen einer näheren Analyse unterziehen, welche die in der XIII. Abhandlung ergänzen und erweitern wird. Um die Resistenz des einzelnen Stärkekornes zu untersuchen, sind die beiden folgenden Untersuchungsmethoden die zweckmässigsten: Bestimmung des Prozentsatzes der Körner, welche ihre Anisotropie verloren haben; und Bestimmung des Prozentsatzes der Körner, welche sich in 1%iger Kongorotlösung rot färben, bei kurzer Einwirkung der Farbstofflösung. Denn diese Methoden zeigen die Veränderung des einzelnen Stärkekornes an, während Dekantatvolumen und Röntgenspektrum nur das Gesamtverhalten vieler Stärkekörner widerspiegeln.

Wir finden, dass H. Huss[1]) im grossen und ganzen Recht hat, wenn er behauptet, dass Färbung und Verlust der optischen Anisotropie gleichzeitig bei den gleichen Körnern auftreten. Das stimmt, unserer Erfahrung nach, auch bei der als Grenzprozess untersuchten Verkleisterung (nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen) ungefähr.

Es gibt aber doch in den so behandelten Präparaten einzelne Körner, bei denen diese Angabe nicht stimmt: solche Körner färben sich schon intensiv rot, während sie noch ganz oder in einem Teil des Kornes anisotrop geblieben sind. Es liegt hier das schon früher erwähnte Beispiel von Antibasie der einzelnen Änderungen bei der Verkleisterung vor[2]).

Besonders möchten wir betonen, dass — auch in den $1^1/_2$ Stunden lang mit Wasser auf bestimmte Temperatur erhitzten Präparaten von Kartoffelstärke — immer wieder einzelne Stärkekörner ange-

[1]) H. Huss, Ark. f. Botanik 18, 1. 1922—1924. [2]) Siehe XIII. Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **166**, 27. 1933; besonders S. 41.

troffen werden, die bloss partiell verkleinert sind. In einem Teil des Kornes ist die Anisotropie verschwunden, in den anderen Teilen nicht. (Immer färben sich die isotrop gewordenen Teile rot, zuweilen auch die anisotrop gebliebenen.) Wir haben die Erfahrung gemacht, dass diese partielle Verkleisterung besonders bei exzentrischen Stärkekörnern auftritt, und zwar so, dass die exzentrische grössere Seite noch nicht verkleistert ist, wenn die andere Seite es schon ist. Übrigens mag bemerkt werden, dass auch im unverkleisterten (Handels) Muster Kartoffelstärke einige wenige, mechanisch verletzte, Stärkekörner vorkommen, die bei intakter Anisotropie sich stark färben — ein weiteres Beispiel von Dissoziation.

Wir haben daher das Zählen in zweifacher Weise ausgeführt. Einerseits haben wir alle Körner gezählt, welche sich — ganz oder teilweise — deutlich rot gefärbt haben (in 1 %iger Kongorotlösung nach 2 Minuten). Andererseits haben wir die im ganzen Korn isotrop gewordenen Stärkekörner gezählt (bei einer konstanten Menge Licht im Mikroskop[1])).

In Fig. 1 haben wir das Ergebnis dieser Untersuchungen bei Weizen-, Kartoffel- und Maranthastärke abgebildet. Die ungebrochene Linie gibt den Prozentsatz der Körner an, welche sich teilweise oder ganz gefärbt haben (nicht erhitzte Stärke färbt sich nicht rot, mit Ausnahme von einigen wenigen mechanisch lädierten Körnern). Die gebrochene Linie gibt den Prozentsatz isotrop gewordener Körner an[2]). Fig. 1 zeigt charakteristisch die Abweichung der beiden Kurven, welche Ausdruck der vorher erwähnten Antibasie der beiden Änderungen bei der Verkleisterung ist[3]). Wir dürfen auf die Wiedergabe der Zahlenergebnisse verzichten, da sie mit genügender Genauigkeit aus Fig. 1 nachzumessen sind und hierdurch Raum gespart wird.

Fig. 1 zeigt überdies nochmals schön den charakteristischen Unterschied in der Verkleisterungstemperatur der drei Stärkearten[4]): Man sieht die auffällige Tatsache, dass einerseits bei jedem Stärkekorn des Musters die „Verkleisterungstemperatur“ eine verschie-

[1]) Bei etwas mehr oder weniger Licht würde man eine ein wenig verschiedene Zahl erhalten haben. [2]) Es wurden jedesmal etwa 300 Stärkekörner gezählt, um den Prozentsatz festzustellen. [3]) Aber auch Ausdruck der partiellen Verkleisterung gewisser Stärkekörner ist. [4]) Es wurden die gleichen Muster Stärke untersucht, welche zu der XIII. Abhandlung gedient hatten: nur waren die lufttrocken aufbewahrten Präparate inzwischen 3 Jahre älter geworden.

dene ist, und dass andererseits diese Temperaturen bei jedem Muster um einen Mittelwert herum liegen, der je nach der Stärkeart verschieden ist. Sowohl die höchsten, die niedrigsten, wie die Mittelwerte liegen bei den drei Stärkearten nach der Reihenfolge Weizen (Triticum) < Kartoffel (Solanum) < Marantha. Man vergleiche damit die Figuren der XIII. Abhandlung[3]).

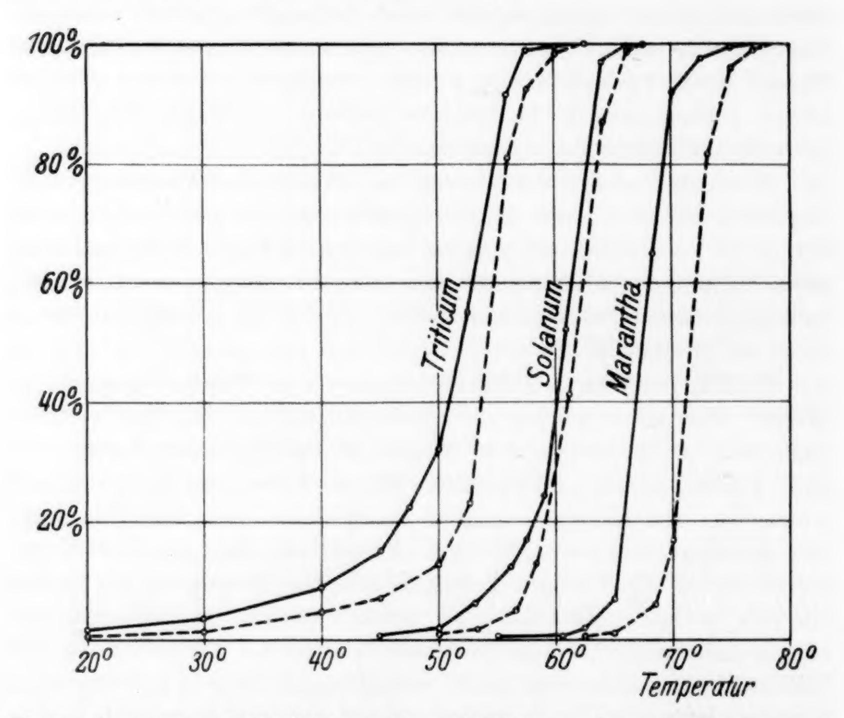


Fig. 1. Prozentsatz der Stärkekörner, die nach Erhitzen auf verschiedene Temperaturen sich ganz oder partiell rot färben —; oder die im ganzen Korn isotrop geworden sind — — — (beides als Grenzprozess untersucht).

Man kann die gleichen Versuchsergebnisse auch anders darstellen (Fig. 2). Auf der Abszisse sind gleichgrosse Temperaturgebiete angegeben (je $2^1/_2°$ gross), als Ordinate der Prozentsatz der Körner, deren Verkleisterungstemperatur — nach der Färbbarkeit beurteilt — in dem betreffenden Temperaturgebiet fällt. Die Ordinate steht jedesmal in der Mitte des Temperaturgebietes.

[3]) Z. physikal. Ch. (A) **166**, 27. **1933**; besonders Fig. 4, 5, 6 und 9.

Die in Fig. 1 und in Fig. 2 abgebildeten Kurven sprechen zum biologisch orientierten Leser eine deutliche Sprache. Sie lehren, dass die Häufigkeit einer gegebenen Resistenz gegen Erhitzen (welche für jedes Korn verschieden und charakteristisch ist) nach einer typischen Frequenzkurve verteilt liegt. Die Kurven

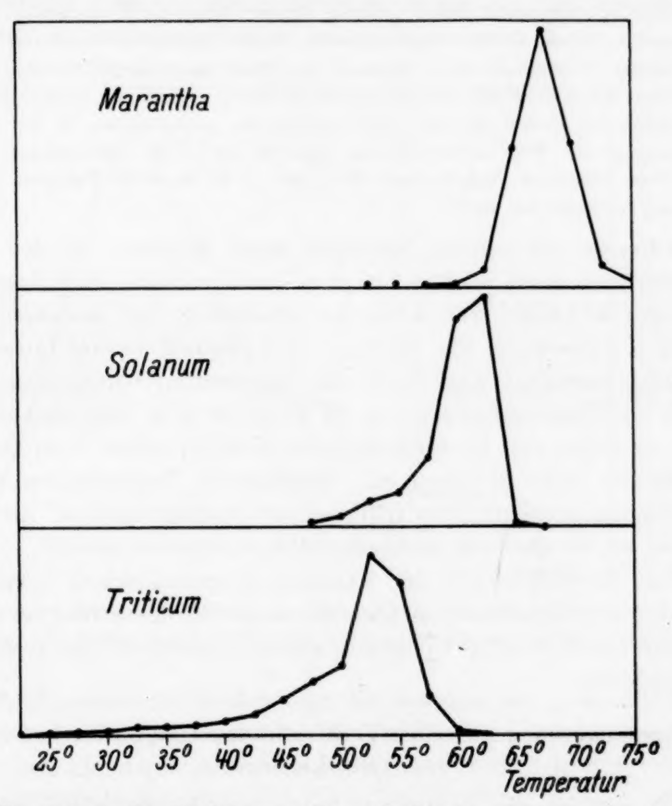


Fig. 2. Prozentsatz der Stärkekörner, deren Verkleisterungstemperatur zwischen zwei gegebenen, $2^{1}/_{2}$° auseinanderliegenden Grenzen liegt (nach der Rotfärbbarkeit beurteilt).

von Fig. 1 würde der Biologe als „Galtonsche Ogiven" bezeichnen, die von Fig. 2 als „Queteletsche Variabilitätskurven" (und zwar die von Triticum und Solanum als sogenannte asymmetrische, die von Marantha als symmetrische Quetelet-Kurven).

Ähnliche Linienform trifft man überall an, wo man bei einem in der Pflanze oder im Tierkörper gewachsenen Gebilde die Frequenz

einer beliebigen Eigenschaft studiert. Pflückt man z. B. einige Hundert Blätter von einem Baume, so verteilt sich bekanntlich die Frequenz, mit der eine gewisse Länge des Blattes vorkommt, nach einer GALTONschen bzw. QUETELETschen Kurve (welche eine kontinuierliche ist, wenn unendlich viele Blätter gemessen werden).

Eine symmetrische Frequenzkurve kommt bekanntlich zustande, wenn die untersuchte Grösse von einer sehr grossen Anzahl Faktoren beeinflusst wird, die unabhängig voneinander sind, während der Effekt eines dieser Faktoren klein ist, verglichen mit dem Effekt von allen diesen Faktoren zusammen; angenommen, dass diese Faktoren ebenso oft eine Änderung in der positiven wie in der negativen Richtung geben. Eine asymmetrische liegt vor, wenn die Bedingungen zu stark von diesen einfachen Verhältnissen abweichen, z. B. wenn die Faktoren nicht unabhängig voneinander sind[1]).

Offenbar ist nun die Resistenz gegen Erhitzen bei den Stärkekörnern nach einer solchen Frequenzkurve verteilt. Es scheint daher eine gewachsene Struktur im Stärkekorn zu bestehen, indem jedes Stärkekorn als Ganzes individuell verschieden ist[2]).

Eng verwandt sind dann die sogenannten Giftspektra, welche durch die Untersuchungen von P. EHRLICH u. a. bekannt geworden sind; sie geben den Prozentsatz roter Blutkörperchen bzw. Bakterien an, welche beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen oder in verschieden konzentrierten Giftlösungen zugrunde gehen. Auch diese Anzahl ist bekanntlich nach einer Frequenzkurve verteilt.

Die Frequenzkurve der Verkleisterungstemperatur scheint uns eine der charakteristischen Grössen eines Stärkemusters zu sein; in starkem Grade bedingt sie dessen wissenschaftlichen und technischen Eigenschaften[3]).

3. Zusammenhang zwischen Verkleisterungstemperatur und Grösse des Stärkekorns?

Bei einigen der Zählungen fiel es uns immer wieder auf, dass die grossen Stärkekörner bei niedrigerer Temperatur verkleistern als die kleinen. Das gilt sowohl für Weizen-, wie für Kartoffel- und Maranthastärke. Es schien uns daher angezeigt, bei einem dieser Stärkearten auch die Frequenzkurve der Grösse (des längsten Abmessers) zu bestimmen (in Skalenteilen des Okularmikro-

---

[1]) Siehe z. B. J. C. KAPTEYN, Skew Frequency Curves. P. Noordhoff, Groningen, 1903. [2]) Man beachte aber die partielle Verkleisterung einzelner Körner. [3]) Siehe für die technische Bedeutung derselben G. V. CAESAR, J. Ind. Eng. Chem. **24**, 1432. 1932.

meters). Wir taten das bei unserem Muster Kartoffelstärke. Wie man sieht, liegt hier eine asymmetrische Frequenzkurve vor, welche annähernd das Spiegelbild der Frequenzkurve der Resistenz gegen Erhitzen ist (Fig. 3; man vergleiche sie mit Fig. 2[1])).

Es wird in einer folgenden Abhandlung systematisch untersucht werden, ob ein Zusammenhang zwischen Grösse und Verkleisterungstemperatur des einzelnen Kornes besteht oder nicht.

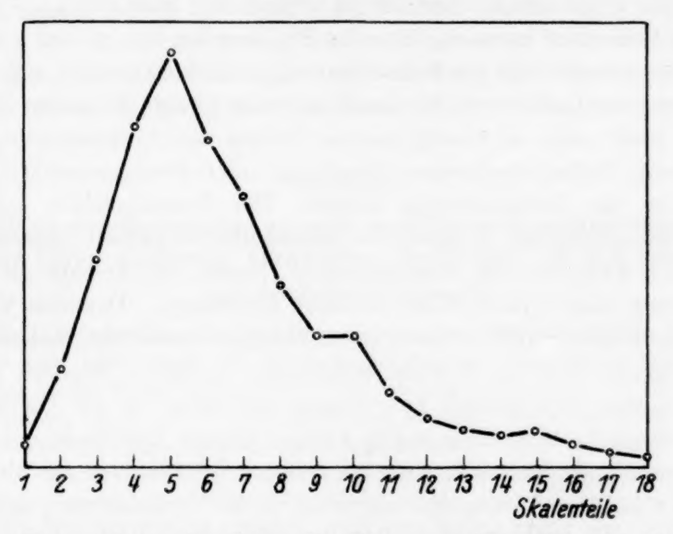


Fig. 3. Frequenzkurve der Grösse der Körner von Kartoffelstärke (der längste Diameter des Kornes ist in Skalenteile des Okularmikrometers ausgedrückt).

Vielleicht wäre die Struktur der kleinen und der grossen Stärkekörner verschieden; wir wissen noch nicht wie. Es handelt sich offenbar um Unterschiede in der Feinstruktur der in der Pflanze gewachsenen Stärkekörner.

4. Notwendigkeit eine gewachsene Struktur des Stärkekorns anzunehmen, welche sich der Quellung bei der Verkleisterung widersetzt.

Kombiniert man mit dieser Einsicht die oben beschriebene neue Erfahrung, dass die einzelnen Stärkekörner verschieden resistent gegen Erhitzen sind, und dass sie eine verschiedene Temperatur ertragen,

---

[1]) Die Frequenzkurve zeigt bei 10 und bei 15 Skalenteilen Andeutungen von Nebenmaxima; die Frequenzkurve wurde an etwa 900 Stärkekörnern bestimmt.

bevor sie sich verkleistern, so kann man jedenfalls sagen, dass jedes Stärkekorn eine gewachsene Struktur hat, welche sich der Quellung bei der Verkleisterung widersetzt und die gebrochen werden muss, soll die Verkleisterung eintreten können[1]). Die Resistenz des einzelnen Stärkekornes aus der gleichen Pflanze ist verschieden gross. Die Frequenzkurve dieser Resistenz ist charakteristisch für ein gegebenes Stärkemuster, sowohl in wissenschaftlicher wie in technischer Hinsicht[2]).

Zu bemerken ist noch, dass die Frequenzkurven in Fig. 1 und 2 im linken unteren Teil der Kurve ganz allmählich zu steigen anfangen. Mit dieser empfindlicheren Methode untersucht, zeigt das ganze Muster Stärke nicht eine so scharfe untere Grenze der Verkleisterung, als wenn man Dekantatvolumen (Quellung) oder Röntgenspektrum als Kriterium der Verkleisterung nimmt. Der Versuchsfehler bei den beiden letztgenannten Untersuchungsmethoden ist grösser; demzufolge besteht scheinbar eine scharfe untere Grenze, bei welcher die Verkleisterung zuerst ihren Schwellenwert übersteigt. Dennoch drückt die scharfe untere Grenze des ganzen Musters etwas sehr Reales aus: Die Tatsache, dass die Körner, welche am wenigsten resistent gegen Erhitzen sind, eine scharfe Temperatur aufweisen, wo die Verkleisterung anfängt[3]). Wir haben in Fig. 1 und 2 gezeigt, dass nicht nur diese besonders empfindlichen Körner, sondern jedes Stärkekorn des Musters eine scharfe Temperaturgrenze aufweist, wo die Verkleisterung anfängt.

Wie wir uns genauer diese quellungshemmende gewachsene Struktur vorstellen müssen, lässt sich auf Grund der vorhandenen Tatsachen noch nicht angeben. In der III. Abhandlung wurde versucht, sie als ein System von Membranen zu fassen, welche einerseits die Aussenmembran des Stärkekornes, andererseits ein System von zwischen den einzelnen Paketchen Kristalle liegenden Membranen umfasst. Dieses innere Membransystem würde einen wabenartigen Bau haben; in den Waben liegen dann die einzelnen Paketchen Kristalle.

[1]) Diese Auffassung wurde schon vorher von uns entwickelt in einer vorläufigen Mitteilung im Dezember-Heft 1932 des Rec. Trav. chim. (**51**, 1207). [2]) Siehe auch G. V. Caesar, loc. cit. Je nach der Art des Korns könnte z. B. auch die Grösse seines Beitrages zur Viscosität des Kleisters verschieden sein. [3]) Die optische Methode Samecs (siehe Fussnote 2, S. 321) bestimmt daher die untere Temperaturgrenze derjenigen Körner des Musters, deren Verkleisterungstemperatur am niedrigsten liegt; und zwar auch hier in der Form eines Schwellenwertes. Freilich arbeitet sie bei langsam steigender Temperatur und nicht mit annähernden Endzuständen.

Es bleibt dabei unsicher, welche Substanz dann als die membranbildende aufzufassen ist? Ein Protein, etwa als Überrest des Amyloplastes? Lipoide (Sterine, Fettsäuren), die tatsächlich in jedem Stärkekorn vorkommen? In letzter Zeit haben wir eher die Vorstellung bevorzugt, dass der phosphorsäurehaltige Teil der Stärke, das Amylopektin, die Wabenwände bildet; bei der Verkleisterung quillt es stark auf, aber es bleibt ein fester Körper. Der phosphorsäurefreie Anteil, die Amylose, würde den Inhalt der Waben bilden; bei der Kleisterbildung löst sie sich auf und bildet Tröpfchen einer Stärkelösung. Alle diese genaueren Aufarbeitungen der Vorstellung „gewachsene Struktur" haben freilich vorläufig nur den Wert von Arbeitshypothesen.

Anhang.

Die Farbstoffadsorption aus sehr verdünnten Kongorotlösungen bei lange dauernder Einwirkung, verglichen mit den soeben beschriebenen Färbungen.

Da das Auszählen der vielen Stärkekörner eine mühsame Aufgabe ist, haben wir versucht, statt dessen die Farbstoffadsorption — colorimetrisch bestimmt — als Mass für die Menge verkleisterter Stärkesubstanz zu benutzen. Da die grösseren Stärkekörner zuerst verkleistern, erhält man in dieser Art etwas anderes als bei den direkten Zählungen, nämlich die Menge Stärke — statt der Anzahl Stärkekörner — die verkleistert ist. Für manche Zwecke ist es freilich wichtiger die Menge Stärke zu messen als die Anzahl Stärkekörner. Leider zeigt sich, dass eine sekundäre Komplikation den Kurven anhaftet: stark verkleisterte Stärke absorbiert weniger Kongorot. Schon J. J. L. Zwikker[1]) hat betont, dass manche Farbstoffe von verkleisterter Stärke viel weniger adsorbiert werden als von der gleichen Stärkeart in nativer Form. Dennoch mag es nützlich sein, diese Versuche in kürzester Form hier wiederzugeben, da wenigstens der Anfangsteil der Kurven von dieser Komplikation wenig beeinflusst sein könnte.

5 g lufttrockene Stärke wurde wiederum in 100 cm^3 Wasser während $1^1/_2$ Stunden auf verschiedene Temperatur im Drehthermostaten erhitzt. Dem Gemisch wurden kalt 150 cm^3 Wasser und 4.00 cm^3 einer 0·50%igen wässerigen Kongorotlösung zugefügt. Das Gemisch wurde 3 Stunden lang im Drehthermostaten bei 20° gedreht, dann abzentrifugiert. Die Konzentration der klaren Lösung wurde colorimetrisch bestimmt (gegen 0·008%ige Kongorotlösung im Duboscq-Colorimeter). Nach 2 Stunden sind Endzustände erreicht worden; unsere Messungen beziehen sich daher auf Endzustände der Adsorption. Betont mag werden, dass diese Versuche sich noch in einem Punkte unterscheiden von den im vorigen Abschnitt beschriebenen Färbungen, welche nach der Methode von H. Huss ausgeführt worden sind. Nach Huss färbt man in 1%iger Lösung während 2 Minuten, während bei

[1]) J. J. L. Zwikker, Rec. trav. bot. néerl. **18**, 86. 1921.

unseren jetzigen Färbungen in etwa 0·008% iger Lösung $1^1/_2$ Stunden gebraucht worden sind. Diese beiden Färbungen dürfen nicht miteinander verwechselt werden.

Fig. 4 zeigt den Verlauf der Farbstoffadsorption als Funktion der Temperatur bei Weizen-, Kartoffel- und Maranthastärke. Auffällig ist dabei, dass auch die

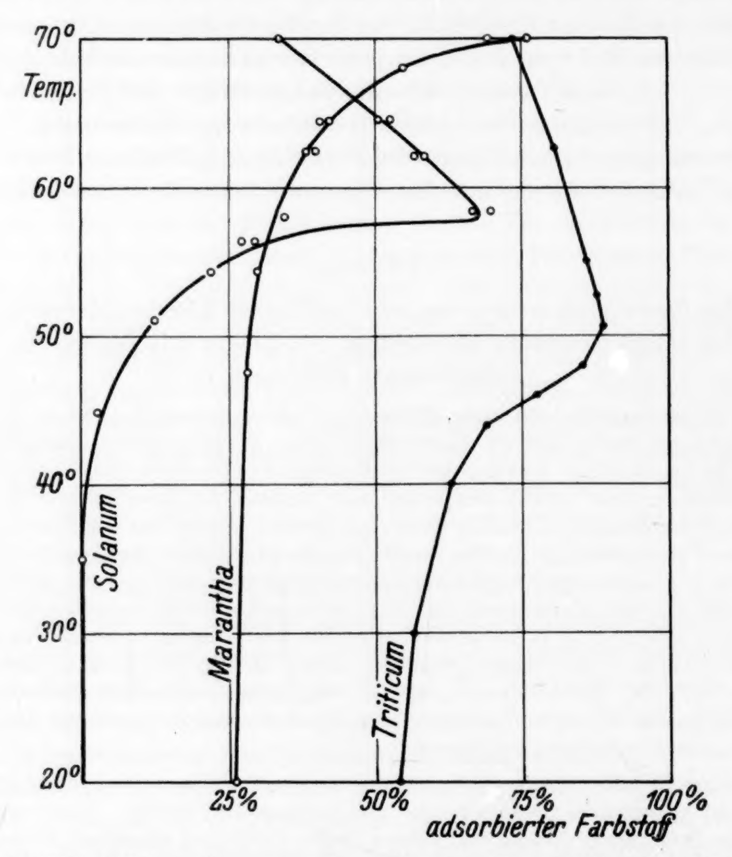


Fig. 4. Farbstoffadsorption aus sehr verdünnten Kongorotlösungen bei lange dauernder Einwirkung (als Funktion der Temperatur, bei welcher verkleistert wurde).

Stärke, welche nicht erhitzt worden ist (20°), schon eine sehr verschiedene Adsorption aufweist bei den verschiedenen Stärkearten. Der Prozentgehalt adsorbierten Farbstoffes (berechnet auf die zugefügte Kongorotmenge) beträgt bei

Weizenstärke	55%,
Maranthastärke	26%.
Kartoffelstärke	0%.

Die Kongorotadsorption aus sehr verdünnten Lösungen bildet daher anscheinend eine Methode, die einzelnen Stärkearten voneinander zu unterscheiden[1]) (in nicht verkleisterter Form). Maranthastärke liegt dabei auffälligerweise zwischen Weizen- und Kartoffelstärke. Dieses Thema fällt aus den Rahmen der vorliegenden Arbeit. Wir kommen darauf in einer späteren Abhandlung der Reihe zurück.

Bei wenig erhöhter Temperatur erhitzte Stärke zeigt dann bei allen drei Stärkearten eine langsam mit der Erhitzungstemperatur ansteigende Farbstoffadsorption, welche mit der Anzahl isotrop gewordener Stärkekörner mehr oder weniger symbat geht. Dann tritt ein Umkehrpunkt auf; bei noch höherer Temperatur nimmt die Farbstoffadsorption um so mehr ab, je höher die Temperatur des Erhitzens gewesen ist[2]). Über die mögliche Bedeutung der Rückläufigkeit der Kurven wurde vorher schon gesprochen.

Auch die Kurven von Fig. 4 zeigen, dass schon unterhalb der in in Tabelle 1 angegebenen Verkleisterungstemperaturen Veränderungen im Muster auftreten.

Alle diese Versuche wurden im akademischen Jahre 1931 bis 1932 ausgeführt; dass die Verkleisterungstemperatur der einzelnen Stärkekörner nach einer S-förmigen Frequenzkurve verteilt ist, hat im Dezember 1930 schon TH. B. VAN ITALLIE in seiner unter Anleitung des erstgenannten von uns beiden ausgeführten Doktorarbeit beschrieben[3]).

---

[1]) Diese Zahlen zeigen eine auffällige Parallele mit denjenigen, welche T. C. TAYLOR für den Gehalt, welchen er α-Amylose nennt, bei den verschiedenen nativen Stärkearten angibt: Weizenstärke 23%, Tapiokastärke $16^1/_2$%, Kartoffelstärke 2%. Es würde sich lohnen zu untersuchen, ob diese Parallele auch für andere Stärkearten gilt (siehe T. C. TAYLOR, z. B. bei H. A. IDDLES, Diss. Columbia University, New York 1925).

[2]) Eine obere Grenze wird erreicht, wenn die verkleisterte Stärke sich nicht mehr abzentrifugieren lässt; dadurch konnte die Rückläufigkeit der Kurve (bei 5%igen Suspensionen) bei Maranthastärke nicht verfolgt werden.

[3]) TH. B. VAN ITALLIE, Diss., Amsterdam 1930. In deutscher Sprache als XIII. Abhandlung der vorliegenden Reihe (loc. cit.) veröffentlicht. Siehe über die Frequenzkurve der Verkleisterungstemperaturen der einzelnen Stärkekörner auch E. WIEGEL, Koll. Z. **62**, 315. 1933.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XVI. Wiederverkleisterung des retrogradierten Stärkekleisters (im Zusammenhang mit der Frage der gewachsenen Struktur des Stärkekorns).

Von

J. R. Katz und J. C. Derksen.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Eingegangen am 28. 12. 33.)

Verkleisterte und nachher retrogradierte Stärke — bei der die gewachsene Struktur des natürlichen Stärkekorns weitgehend zerstört ist — zeigt beim Erhitzen mit Wasser den für die Verkleisterung charakteristischen Übergang in ein anderes Röntgenspektrum bei einer viel niedrigeren Temperatur als die native Stärke.

Die Arbeitshypothese wird entwickelt, dass die Verkleisterung von zwei Faktoren bedingt wird: von einem Phasenübergang in eine grössere (weil wasserreichere) Phase, und vom Brechen einer quellungshemmenden gewachsenen Struktur. Das Zusammenwirken beider Faktoren würde die Höhe der Verkleisterungstemperatur bedingen.

1. Die Wiederverkleisterung findet bei erheblich niedrigerer Temperatur als die Verkleisterung nativer Stärke statt.

Wir sind in der vorigen Abhandlung zu der Vermutung gekommen, dass im unverkleisterten Stärkekorn eine gewachsene Struktur besteht, welche die Verkleisterung hintanhält, und die bei der Verkleisterung bricht bzw. irreversibel gedehnt wird. Aus dieser Auffassung folgt, dass die Stärke bei erheblich niedrigerer Temperatur verkleistern würde, wenn diese gewachsene Struktur nicht im Stärkekorn anwesend wäre. Je nach der Pflanzenart ist der Widerstand, welchen diese gewachsene Struktur dem Brechen bietet, ein verschiedener.

Mit dem Begriff „quellungshemmende gewachsene Struktur" führen wir einen jener uns von der Empirie aufgedrungenen Begriffe ein, die vorläufig noch recht unbestimmt sind und welche man versuchen muss, durch spätere experimentelle Untersuchungen zu präzisieren. Ob die Kittkraft der Micelle[2]) oder die Raumbeschränkung einer als Membrane verteilten Zwischensubstanz[3]), oder die

[1]) XV. Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **168**, 321. 1934. [2]) J. A. van der Hoeve, Diss. Utrecht 1930. [3]) III. Abhandlung dieser Reihe, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 67. 1930, besonders S. 77 bis 78.

Wirkung einer Aussenmembran[1]) oder etwas anderes diese „quellungshemmende gewachsene Struktur" bildet, bleibt bis auf weitere Untersuchungen unbestimmt. Vorläufig sagt die Hypothese nur aus, dass das einzelne Stärkekorn noch von einer Variabeln mehr als eine gewöhnliche physikalisch-chemische Phase bestimmt wird. Es genügt anzunehmen, dass ein solcher Faktor vorliegt, dass er die Verkleisterung des einzelnen Stärkekorns wesentlich hemmt, und dass er nach der Kleisterbildung weitgehend unwirksam geworden ist[2]).

Auf Grund dieser Auffassung muss eine Wiederverkleisterung des retrogradierten Stärkekleisters bei erheblich niedrigerer Temperatur stattfinden als die Verkleisterung des nativen Stärkekornes. Denn bei dem Übergang in Stärkekleister und der damit verbundenen enormen Aufquellung des Stärkekornes muss die gewachsene Struktur sehr weitgehend gebrochen bzw. irreversibel gedehnt sein. Als Kriterium des Verkleisterungsgrades bei diesen Wiederverkleisterungsversuchen nehmen wir dann die Änderung des Röntgenspektrums, welche bei der Verkleisterung auftritt. Am mit Alkohol entwässerten Präparat ist das bei der nativen Stärke ein Übergang von einem *A*- bzw. *B*- oder *C*-Spektrum in ein *V*-Spektrum, bei der retrogradierten Stärke immer ein Übergang von einem *B*- in ein *V*-Spektrum. (Stärkekleister aus jeder Stärkeart retrogradiert bei 20° und niedriger zu einem *B*-Spektrum[3]).)

Bei der Ausführung der Versuche haben wir den 5%igen völlig retrogradierten Stärkekleister[4]) (15 Minuten bei 100° erhitzt) mit Alkohol entwässert und dann in lufttrockenes Pulver übergeführt. Dieses Pulver wurde nun in 5%iger Suspension in Wasser im Drehthermostaten 2 Stunden lang auf verschiedene Temperaturen aufgewärmt. Dann wurde die warme Stärkelösung mit der 20fachen Menge kalten Alkohols entwässert — unter den schon mehrfach beschriebenen Kautelen gegen unerwünschtes Retrogradieren bei unrichtigem Entwässern — und lufttrocken in der Röntgenkamera untersucht. Als Parallele wurde die native Stärkeart in 5%iger Suspension 2 Stunden lang bei verschiedenen Temperaturen erhitzt und in der gleichen Weise wie oben untersucht.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **150**, 78. 1930. [2]) Man vgl. die Auffassungen von Kurt Hess und Mitarbeitern, welche — um die Eigentümlichkeiten bei den chemischen Umsetzungen dieser Substanzen zu erklären — bei den Cellulosefasern eine gewachsene Struktur annehmen. [3]) Siehe V. Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 90. 1930. [4]) Der 5%ige Stärkekleister war 6 Wochen lang im Eisschrank aufbewahrt worden, um ihn möglichst komplett retrogradieren zu lassen.

Es wurden in dieser Art untersucht:

Weizenstärke (*A*-Spektrum),
Kartoffelstärke (*B*-Spektrum),
Maranthastärke (*C*-Spektrum).

Es zeigte sich bei allen drei Stärkearten, dass die Wiederverkleisterung bei viel niedrigerer Temperatur zustande kommt als die Verkleisterung. Die Versuche fallen mit ziemlicher Unregelmässigkeit aus, vielleicht infolge des vorherigen Trocknens des retrogradierten Präparates. Es ist daher nur möglich, Durchschnittswerte für diese Verkleisterungstemperaturen anzugeben.

a) Weizenstärke. Röntgenographisches Verkleisterungsintervall bei der nativen Stärke von 54° bis 62° reichend: Wiederverkleisterung[1]): Intervall etwa von 38° bis 48° reichend. Die niedrigste der angegebenen Temperaturen ist die, bei welcher das erste Auftreten eines *V*-Spektrums sichtbar geworden ist (Mischdiagramm; 5-Ring deutlich intensiver geworden[2])); während als obere Grenze des Intervalls die Temperatur genommen ist, bei welcher das *V*-Spektrum eben rein, d. h. ohne *A*-Spektrum, geworden ist. Bei der Wiederverkleisterung liegt die Verkleisterungstemperatur annähernd etwa 16° niedriger als bei der Verkleisterung der nativen Stärke (wobei wir hier und bei den anderen Stärkearten die untere Grenze des Intervalls als Mass nehmen).

b) Kartoffelstärke. Röntgenographisches Verkleisterungsintervall von 59° bis 64° reichend; Wiederverkleisterung[3]) etwa von 42° bis 50° reichend; also Verkleisterungstemperatur bei der Wiederverkleisterung etwa 17° niedriger als bei der nativen Stärke.

c) Maranthastärke. Röntgenographisches Verkleisterungsintervall von 70° bis 75°; Wiederverkleisterung[4]): Intervall etwa von 45° bis 53° reichend. Die Wiederverkleisterungsversuche fielen bei Maranthastärke noch unregelmässiger aus als bei den beiden anderen Stärke-

---

[1]) Spektrum des pulverförmigen retrogradierten Weizenstärkekleisters: *B*-Spektrum mit etwas unscharfen 6-Ringen, normal intensivem 1-Ring, 5-Ring etwas verstärkt (ein wenig stärker als die 6-Ringe, bedeutend schwächer als der 4-Ring).
[2]) Siehe XIII. Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **166**, 27. 1933; besonders S. 34.
[3]) Spektrum des pulverförmigen retrogradierten Kartoffelstärkekleisters: *B*-Spektrum mit etwas unscharfen 6-Ringen, sonst normal. [4]) Spektrum des pulverförmigen retrogradierten Stärkekleisters: *B*-Spektrum mit scharfen 6-Ringen, auch sonst normal.

arten; das Intervall ist daher nur annäherungsweise anzugeben. Verkleisterungstemperatur (mit Röntgenspektrum als Kriterium) bei der Wiederverkleisterung etwa 25° niedriger als bei der nativen Stärke.

Es fällt daher die Verkleisterungstemperatur durchschnittlich um 20°. Es wird also unsere Vermutung bestätigt, dass nach Zerstörung der gewachsenen Struktur die Stärke eine bedeutend niedrigere Verkleisterungstemperatur bekommen hat. Ist die Zerstörung dieser Struktur wirklich die Ursache der Erniedrigung, so kann man versuchen, diesen Temperaturunterschied annähernd als Mass für die Hemmung zu betrachten, welche die gewachsene Struktur bei der Verkleisterung des nativen Stärkekornes ausübt.

Mit dieser Auffassung stimmt gut überein, dass die Erniedrigung der Verkleisterungstemperatur am grössten bei der Maranthastärke ist, wo die Verkleisterungstemperatur der nativen Stärke am höchsten liegt; und dass die Unterschiede bei der Wiederverkleisterung erheblich kleiner sind als bei der Verkleisterung der nativen Stärke: Anfangstemperaturen 38°, 42°, 45° statt 54°, 59°, 70°. Annähernd sind sie sogar bei allen den drei Stärkearten jetzt die gleichen geworden; wenigstens sind die Unterschiede viel geringer geworden[1]).

2. Über die Bedeutung der Änderung des Röntgenspektrums bei der Wiederverkleisterung.

Obwohl also der Einfluss der gewachsenen Struktur fortgefallen ist, besteht dennoch die Erscheinung weiter, dass erst beim Erhöhen der Temperatur das *B*-Spektrum verschwindet[2]). Diese Erscheinung lässt sich jetzt nicht durch eine Hemmung infolge der gewachsenen Struktur erklären. Welche Ursache muss sie dann haben?

Sehr wahrscheinlich geht die Stärke in eine andere Modifikation, in eine andere Phase (im Sinne der Phasenlehre) über und ist die Änderung des Röntgenspektrums der direkte Ausdruck desselben. Zwischen den beiden Phasen besteht ein temperaturabhängiges heterogenes Gleichgewicht.

[1]) Wie wir sehen, bestätigen unsere Versuche recht schön die Annahme, von der wir ausgegangen sind. Bei der grossen Kompliziertheit der Erscheinungen hat diese Bestätigung nicht die Beweiskraft, welche sie bei einfachen physikalisch-chemischen Erscheinungen haben würde. Unsere Theorie wird dadurch zwar bestätigt, aber nicht bewiesen. [2]) Nach den Ergebnissen der XIV. Abhandlung ist nicht zu bezweifeln, dass die Stärke dabei ein amorphes Röntgenspektrum bekommt; erst beim Entwässern mit Alkohol entsteht das *V*-Spektrum.

Wenn diese Auffassung zu Recht besteht, so muss sie auch für die Verkleisterung und nicht nur für die Wiederverkleisterung gelten. Es findet dann auch bei der Verkleisterung ein Phasenübergang statt, bei welcher die neu entstehende Phase viel wasserreicher als die vorige ist. Demzufolge nimmt die Stärke an Volum zu und wird dabei von der gewachsenen Struktur gehemmt; dieselbe muss brechen bzw. irreversibel gedehnt werden, bevor Phasenübergang und Volumenvergrösserung stattfinden können.

Wir kommen daher zu der folgenden Vorstellung vom Mechanismus der Verkleisterung des einzelnen Stärkekornes: Dasselbe besitzt eine quellungshemmende gewachsene Struktur, welche eine von Korn zu Korn veränderliche Kraft besitzt; die eigentliche Ursache der Verkleisterung liegt in einem Phasenübergang, bei welchem die Stärke in eine wasserreichere Phase übergeht unter Volumenvergrösserung; diese Volumenvergrösserung — und damit die Bildung der wasserreicheren Phase — wird von der quellungshemmenden Struktur verhindert; erst wenn dieselbe gebrochen ist, kann die neue wasserreichere Phase sich bilden[1]).

Die scharfe untere Temperaturgrenze der Verkleisterung wird nach dieser Vorstellung durch das Zusammenwirken der beiden Faktoren bedingt: einerseits durch den Phasenübergang selbst, anderseits durch die Kraft, welche zum Brechen der gewachsenen Struktur notist. „Brechen" ist ein diskontinuierlicher Prozess und findet oft bei einer ganz bestimmten Kraft statt. Es wird unsere Aufgabe sein, zu entwirren, welche Rolle beide Faktoren dabei spielen, und wie sie zusammen die sehr verschiedene untere Vekleisterungstemperatur[2]) der einzelnen nativen Stärkearten bedingen.

Wir haben die Erfahrung gemacht, dass diese Vorstellung wenigstens eine fruchtbare Arbeitshypothese bildet beim Studium von Verkleisterungserscheinungen. In der nächstfolgenden Abhandlung dieser Reihe wird jetzt untersucht werden, ob es gelingt, etwas von dieser gewachsenen Struktur des Stärkekornes mikroskopisch nachzuweisen.

Diese Versuche wurden im Herbst 1930 ausgeführt.

---

[1]) Diese Vorstellung wurde von J. R. Katz und E. A. Hanson in einer vorläufigen Abhandlung im Dezemberheft des Rec. Trav. chim. **1932** (S. 1207) schon vorher entwickelt; siehe dort. [2]) Siehe Tabelle 1, XV. Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **168**, 321. 1934, besonders S. 322.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XVII. Über Versuche, die gewachsene Struktur des Stärkekorns mikroskopisch sichtbar zu machen, besonders an lintnerisierter Stärke.

Von

E. A. Hanson und J. R. Katz.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 34.)

Mazerationsversuche in $7^1/_2$%iger Salzsäure (bei Zimmertemperatur) führen zu der Auffassung, dass die Stärkekörner aus etwa 1 μ grossen, doppelbrechenden kristallinischen Einheiten aufgebaut sind. Diese Einheiten liegen in tangentialen Schichten regelmässig geordnet; auch radiäre Ordnung weisen sie auf. Zwischen diesen Einheiten befindet sich eine Zwischensubstanz.

Die schönsten Bilder (Fig. 5) bekommt man bei Quellung der 7 bis 8 Tage lang mazerierten Stärkekörner in 2 mol. Calciumnitratlösung; es werden dann die einzelnen tangentialen Schichten, und die Einheiten in denselben sichtbar.

1. Problemstellung.

Die Stärkekörner zeigen bekanntlich keine deutliche innere Struktur, wenn man sie mikroskopisch untersucht. Sie weisen nur den gewöhnlichen geschichteten Bau auf und zeigen hier und dort die bekannten radialen Risse; sonst scheinen sie homogene feste Körper zu sein. In der XV. Abhandlung dieser Reihe[2]) sind wir aber zu der Schlussfolgerung gekommen, dass im einzelnen Stärkekorn eine verborgene gewachsene Struktur anwesend sein muss, welche die Quellung des Stärkekorns bei der Verkleisterung hemmt, und die bei dieser Quellung irreversibel geändert wird.

Es erhebt sich jetzt die Frage, ob sich die Existenz einer verborgenen Struktur des Stärkekorns irgendwie mikroskopisch nachweisen lässt. Wir haben daher systematisch nach solchen Strukturen gesucht. Die vorliegende Arbeit bringt ein erstes Ergebnis dieser Forschungen.

---

[1]) XVI. Abhandlung dieser Reihe, Z. physikal. Ch. (A) **168**, 334. 1934.

[2]) XV. Abhandlung dieser Reihe, Z. physiakl. Ch. (A) **168**, 321. 1934.

Die Untersuchungen wurden schon vor längerer Zeit ausgeführt[1]). Wegen der Schwierigkeit des Themas haben wir es vorgezogen, die Ergebnisse erst drucken zu lassen, nachdem sie reichlich überprüft worden waren; sie wurden aber von weiteren Forschungen nur bestätigt.

Die erste Frage, die sich dann stellt, ist diese: aus welchen Einheiten ist das Stärkekorn aufgebaut? Wir wissen aus der Röntgenspektrographie und der optischen Anisotropie, dass Kristalle die kleinsten Bausteine sind und dass sie radial geordnet liegen; aber wie gross sind die mikroskopisch nachweisbaren Einheiten und wie liegen diese verteilt? Jedenfalls sind sie sehr klein, denn das ganze Stärkekorn ist bloss von der Grössenordnung bis 100 μ (je nach der Grösse des Korns).

Nun enthalten mikroskopische Untersuchungen über Strukturen, welche nahe an der Grenze des Sichtbaren liegen, bekanntlich die Gefahr, dass man Illusionen unterliegt oder nur Artefakte beobachtet. Es liegt daher eine schwierige Frage vor. Bei der cytologischen Forschung sind diese Schwierigkeiten allgemein bekannt geworden. Genügende Sicherheit lässt sich oft schwer erhalten und ist nur zu erreichen, indem man die Ergebnisse sehr verschiedener Untersuchungsmethoden kombiniert.

Die Hypothese, zu welcher uns unsere Beobachtungen geführt haben, ist kurz die folgende. Das Stärkekorn ist aus etwa 1 μ grossen Einheiten aufgebaut, welche durch eine Zwischensubstanz getrennt liegen; in jeder dieser Einheiten liegt die Stärke mit radial geordneten Kriställchen. Die genannten Einheiten liegen in etwa 1 μ dicken Kugelschalen (bzw. eiförmigen Schalen) angeordnet. Die Einheiten weisen überdies innerhalb des Stärkekorns eine radiale Anordnung auf. Bei der Verkleisterung wird diese Struktur weitgehend verändert. Auch liegt eine Aussenmembran vor.

Unsere Beobachtungen wurden vorläufig nur an Kartoffel-, Weizen- und Maranthastärke ausgeführt, und zwar an den gleichen Stärkemustern, welche zu der XIII., XV. und XVI. Abhandlung gedient hatten.

---

[1]) Der Inhalt der vorliegenden Arbeit wurde von dem zu zweitgenannten Autor mündlich vorgetragen im Kolloquium des Kaiser Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie in Dahlem am 18. Juli 1932.

2. Änderungen der Stärke bei der Umsetzung in lösliche Stärke nach Lintner; Rolle von Amylose und Amylopektin bei dieser Veränderung.

Beim systematischen Suchen nach einer verborgenen Struktur des Stärkekorns kommt, unserer Meinung nach, in erster Linie die Untersuchung der Änderungen in Betracht, welche beim Übergang von nativer in lösliche Stärke bei dem Lintner-Verfahren[1]) auftreten. Bekanntlich besteht diese Methode, lösliche Stärke zu bereiten, darin, dass man native Stärke bei Zimmertemperatur unter einer reichlicher Menge[2]) 7·5%iger Salzsäure stehen lässt, bis die mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschene Stärke — in kaltem Wasser löst sie sich immer noch nicht — beim Erhitzen mit Wasser keine Kleisterbildung mehr zeigt, sondern sich zu einer dünnflüssigen klaren Lösung auflöst. Wir wollen diese Umsetzung der Stärke in der Folge als eine besondere Form der Mazerierung oder als Lintnerisierung bezeichnen.

Dieser Prozess scheint uns deswegen von so grosser Bedeutung für die Theorie der Verkleisterung zu sein, weil bei ihr graduell die Fähigkeit, einen dicken Kleister zu bilden, verloren geht. Dieses Vermögen kommt nach Maquenne u. a. dem Amylopektin zu. Ihre Aufklärung scheint daher in erster Linie geboten, um so mehr als M. Samec[3]) gezeigt hat, dass bei der Lintnerisierung der Phosphorsäuregehalt der Stärkekörner zum grossen Teil erhalten bleibt (P_2O_5 = 0·111% statt 0·141% bei Kartoffelstärke). Auch M. W. Beyerinck[4]) hat festgestellt, dass bei dem Übergang von nativer in Lintner-Stärke der Phosphorsäuregehalt der Körner erhalten bleibt.

Wo nun Samec gute Gründe dafür anführt, dass es der Phosphorsäuregehalt des Amylopektins ist, welcher dessen kleisterbildendes Vermögen verursacht, da erhebt sich die Frage, warum denn doch bei der Lintnerisierung das Vermögen zur Kleisterbildung verloren geht. Es liegt darin ein Widerspruch, den M. W. Beyerinck[5]) seinerzeit bereits hervorgehoben hat. Er hat daraus schliessen wollen, dass deswegen die Phosphorsäure nicht entscheidend sei für die Kleisterbildungsfähigkeit.

---

[1]) C. Lintner, J. pr. Ch. (N. F.) **34**, 381. 1886. [2]) Wir liessen Stärke in einer Stöpselflasche mit der 1 bis 2fachen Menge 7·5%iger Salzsäure stehen und schüttelten jeden Tag einmal um (zur Sicherung einer homogenen Einwirkung). [3]) M. Samec und S. Jenčič, Kollch. Beih. **7**, 158. 1915. [4]) M. W. Beyerinck, Zit. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam. **24**, 240. 1915. [5]) M. W. Beyerinck, loc. cit.; Zit. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam. **20**, 1252. 1912.

Bekanntlich sind es die zu Blasen verquollenen Stärkekörner, welche den kleisterartigen Charakter der Stärkekörner bedingen. Jedes Stärkekorn geht bei der Verkleisterung — wie schon vor vielen Jahren (1895) von ARTHUR MEYER[1]) (Fig. 1) und von M. W. BEYERINCK[2]) (Fig. 2) gezeigt worden ist und in neuerer Zeit einerseits von J. R. KATZ (1917)[3]), andererseits von KURT HESS und BRUNO RABINOWITCH (1933)[4]) bestätigt wurde — bei der Verkleisterung in eine Blase über (Fig. 1). Die Blasenwand zeigt noch eben die Konsistenz eines festen Körpers, der Blaseninhalt ist eine Flüssigkeit[5]). Es sind die noch eben festen Blasenwände (bzw. deren Überreste, wenn die Blasen zerrissen sind), welche die grosse Viscosität des Kleisters bedingen. In LINTNER-Stärkelösungen fehlen solche Blasenwände, die Körner lösen sich ganz. Und gleichzeitig sind grosse Viscosität und Kleisterartigkeit der Lösungen verschwunden.

Wie muss man diese Änderung erklären, wenn der Phosphorsäuregehalt der Stärke sich bei der Lintnerisierung nicht wesentlich ändert? SAMEC hat gezeigt, dass die Blasenwände viel phosphorsäurereicher sind als der Blaseninhalt, und dass man den Blaseninhalt durch Phosphorylieren kleisterartig machen kann. Dagegen hat er auch nachgewiesen, dass das Molargewicht — aus den osmotischen Drucken bestimmt — nicht unwesentlich abnimmt (bei vergleichenden Versuchen bei Kartoffelstärke etwa von 100000 auf unter 50000). Wenn auch gegen die Sicherheit der absoluten Werte der so bestimmten Molargewichte einige Bedenken bestehen, so gelten dieselben doch nicht gegen den Nachweis einer Abnahme des Molargewichts, wenn, wie hier, unter vergleichbaren Umständen gearbeitet worden ist.

[1]) ARTHUR MEYER, Die Stärkekörner. G. Fischer, Jena 1895. [2]) M. W. BEYERINCK, loc. cit. [3]) J. R. KATZ, Onderzoekingen over het Oudbakken Worden van het Brood en de Middelen om het te Voorkomen. Diss. Amsterdam 1917 (II. Teil, Tafel 2). [4]) KURT HESS und BRUNO RABINOWITH, Koll. Z. **64**, 257. 1933. [5]) M. W. BEYERINCK (loc. cit., S. 1253) sagt zur Konsistenz der Blasenwände: das ganz verkleisterte Stärkekorn besteht aus einer festen, blasenförmigen Wand, die allseitig geschlossen ist und in deren Innerem sich eine Flüssigkeit befindet. Die Wand besteht aus einer weichen Substanz, was man sehen kann sowohl an der grossen Veränderlichkeit der Form als an der Leichtigkeit, womit bei der Berührung mit dem Glas und bei der Verschiebung ein Ausziehen zu kurzen Drähten möglich ist. HESS und RABINOWITCH (loc. cit.) fanden bei Versuchen mit dem Mikromanipulator an in Wasser-Alkohol-Gemischen verkleisterten Stärkekörnern, dass die Stärkeblasen sehr elastisch und von hoher Festigkeit sind. Diese Wände lassen sich zwischen den Nadeln des Manipulators auf ein Mehrfaches ihrer ursprünglichen Länge dehnen und nehmen beim Loslassen wieder ihre ursprüngliche Form an.

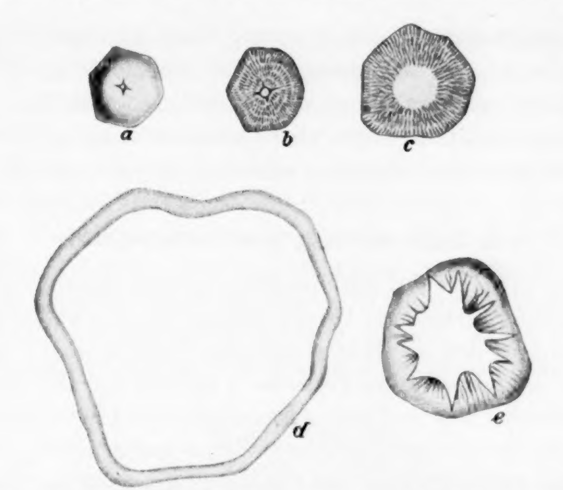


Fig. 1. Sukzessive Stadia der Verkleisterung beim Stärkekorn von Sorghum vulgare. (Untersuchungen von ARTHUR MEYER.)

a–d. Verkleisterung in einer konzentrierten Lösung von Calciumnitrat bei Zimmertemperatur *e.* Verkleisterung in Wasser von 68° C.



Fig. 2. Kartoffelstärke im zweiten Grade der Verkleisterung (nach Einwirken von Tanninlösung). Photo M. W. Beyerinck.

Die wahrscheinlichste Erklärung der Lintnersisierung ist daher, scheint uns die Annahme, dass — vielleicht durch Hydrolyse, vielleicht durch ein Herauslösen eines (eiweissartigen?) Bindemittels — das Molatgewicht des Amylopektins verkleinert wird. Es könnte aber auch das Molatgewicht der Amylose dabei zerkleinert werden.

3. Lintnerisierung von Weizenstärke.

Wir versuchten jetzt festzustellen, welche mikroskopische Veränderungen des Stärkekorns bei der Lintnerisierung auftreten und wie sich dieselben zu den so eben genannten in Beziehung setzen lassen. Wir wollen aber die mikroskopische Veränderung der Stärkekörner bei der Verkleisterung und deren Änderungen bei Säurebehandlung in einer besonderen Abhandlung dieser Reihe untersuchen, wollen jetzt nur dasjenige anführen, was uns für die Frage nach der Feinstruktur derselben wichtig scheint.

Um falsche theoretische Schlüsse möglichst zu vermeiden, haben wir uns an das bewährte Verfahren gehalten, zuerst nur wenige und möglichst einfache Untersuchungsmethoden zu benutzen, deren Fehlerquellen noch am leichtesten zu übersehen sind. Es waren das die beiden folgenden:

a) Durch Druck auf das Deckglas die Änderungen der Konsistenz und die Spaltbarkeit des Stärkekorns während der Lintnerisierung zu studieren.

b) Durch Quellung in 2 m Calciumnitratlösung unter dem Deckglas zu studieren, wie die mikroskopischen Änderungen bei der Verkleisterung (als Funktion der Zeit, nicht als Endzustand studiert) sich im Laufe der Lintnerisierung ändern.

Von Tag zu Tag wurden der Stöpselflasche kleine Stärkeproben entnommen und mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen (bis Lackmuspapier sich nicht mehr rötet); dann wurden sie ohne vorherigem Trocknen mikroskopisch untersucht.

Bei Weizenstärke wurden die prägnantesten Bilder erhalten. Im Laufe der ersten Wochen nimmt die Spaltbarkeit der Stärkekörner graduell zu; schon nach einigen Tagen genügt ein leichter Druck auf das Deckglas, um die Stärkekörner in Spaltstücke auseinanderfallen zu lassen. Die Form dieser Spaltstücke ändert sich aber mit der Dauer der Lintnerisierung, wenigstens in den ersten 10 Tagen derselben; je länger das Mazerieren gedauert hat, um so regelmässiger fallen in diesem Zeitabschnitt die Spaltstücke aus. In zunehmendem Grade werden die Richtungen der entstehenden Spalten von ziemlich willkürlichen Richtungen auf bloss zwei reduziert, auf eine radiale und eine tangentiale.

Nach 10 Tagen ist die Richtung der bei Deckglasdruck auftretenden Spalten wiederum unregelmässiger geworden.

Im Zeitpunkt, wo die Spalten bloss radial und tangential auftreten (nach einer Woche), entstehen bei grösseren Stärkekörnern auf Deckglasdruck Bilder wie Fig. 3, welche ungemein charakteristisch sind. Das Stärkekorn ist zu viereckigen Spaltstücken auseinandergefallen; die kleinste Abmessung eines Spaltstückes (z. B. die radiale Abmessung von *a* in Fig. 3) beträgt etwa 1 μ. In diesen Spaltstücken ist oft eine feine radiale Strichelung zu beobachten. In manchen grösseren Spaltstücken (z. B. in *b*) ist eine Schichtung sichtbar, indem radial gestrichelte und nicht gestrichelte Schichten abwechseln. Diese Schichten

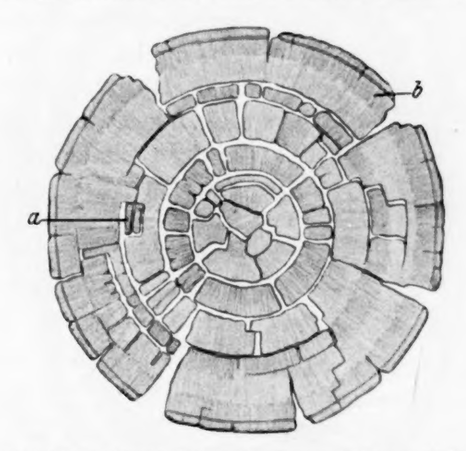


Fig. 3. 7 Tage lang lintnerisiertes Stärkekorn von Weizenstärke, durch Deckglasdruck in viereckige Spaltstücke aufgelöst.

haben in der radialen Richtung eine Dicke von etwa 1 μ oder von einem ganzen (kleinen) Vielfachen dieser Grösse. Die tangentialen Spalten liegen nach konzentrischen Kreisen verteilt; das Weizenstärkekorn hat bekanntlich die Form einer kreisrunden Scheibe (ev. einer Schüssel)[1]), wobei der Kern des Korns in der Mitte desselben liegt. Die ganz in der Mitte des Stärkekorns liegenden Spaltstücke sind immer viel weniger regelmässig in Form wie die mehr peripher gelegenen; die Spaltrichtungen bei den zentralen Spaltstücken sind

[1]) Fräul. Dr. E. van Teutem bildet sie schüsselförmig ab, in ihren schönen Zeichungen von Querschnitten durch Brotkrume; siehe Tafel 4 und 5 in Teil I von J. R. Katz, Untersuchungen über das Altbackenwerden des Brotes. Diss. Amsterdam 1917 (in holländischer Sprache).

nicht so genau tangential und radial wie bei den sonstigen. Diese Tatsache scheint auf einen etwas verschiedenen Bau des zentralen Teiles des Stärkekorns hinzudeuten.

Kleine Stärkekörner benehmen sich ähnlich auf Deckglasdruck. Behandelt man 7—10 Tage lang lintnerisierte Weizenstärkekörner mit 2 mol. Calciumnitratlösung (ohne Deckglasdruck), so fällt das ganze Korn in 1 μ grossen Fragmenten auseinander (1 μ sowohl in tangentialer wie in radialer Richtung), welche zuerst noch regelmässig geordnet ein Aggregat von der Form eines Stärkekorns bilden, dann aber von selbst zu einzelnen, 1 μ grossen, anscheinend quadratischen Spaltstücken auseinanderfallen (Fig. 4). Beim Auseinanderfallen treten häufig Bilder, wie Fig. 5 zeigt, auf; die länglich viereckigen Einheiten bestehen in der radialen Richtung aus je einen Kubus von etwa 1 μ Kantenlänge. Dazwischen findet man — wie Fig. 5 zeigt — einzelne tangentiale Schichten, welche bloss etwa 2 μ dick sind, also nur zwei Kubi dick sind. Alle diese viereckigen Spaltstücke färben sich bei Zufügen einer Jodjodkalilösung zur Calciumnitratlösung dunkelblau[1]).

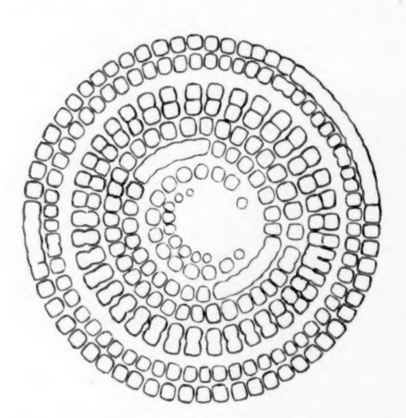


Fig. 4. Zu einzelnen Blöckchen auseinandergefallenes Weizenstärkekorn (nach $1^1/_2$ Woche lintnerisiert, dann in 2 mol. Calciumnitratlösung gequollen).

Diese Kuben werden von der Calciumnitratlösung nicht nur voneinander trennbar gemacht, sie werden auch arrodiert und dadurch verkleinert; diese Verkleinerung geschieht viel stärker in der radialen als in der tangentialen Richtung (*a* in Fig. 5 sind solche in der radialen Richtung verkürzte, jede aus zwei Kuben bestehende Einheiten). Übereinstimmend mit dieser Beobachtung sind die in Fig. 5 abgebildeten, bei der Behandlung mit 2 mol. Calciumnitratlösung häufig auftretenden Bilder, bei denen der Zusammenhang der einzelnen tangentialen Schichten von etwa 1 μ grossen Einheiten unterbrochen ist, während in tangentialer Richtung dieser Zusammenhang und die

[1]) Die zwischen den Blöckchen in einer tangentialen Schicht gelegene Substanz färbt sich mit Jod weniger dunkel als die Blöckchen selbst.

regelmässige Anordnung weitgehend erhalten geblieben sind. Der Abstand der Einheiten hat sich aber unter Einwirkung des Reagens deutlich vergrössert; diesem Umstande verdanken wir die Tatsache, dass dieselben einzeln sichtbar geworden sind.

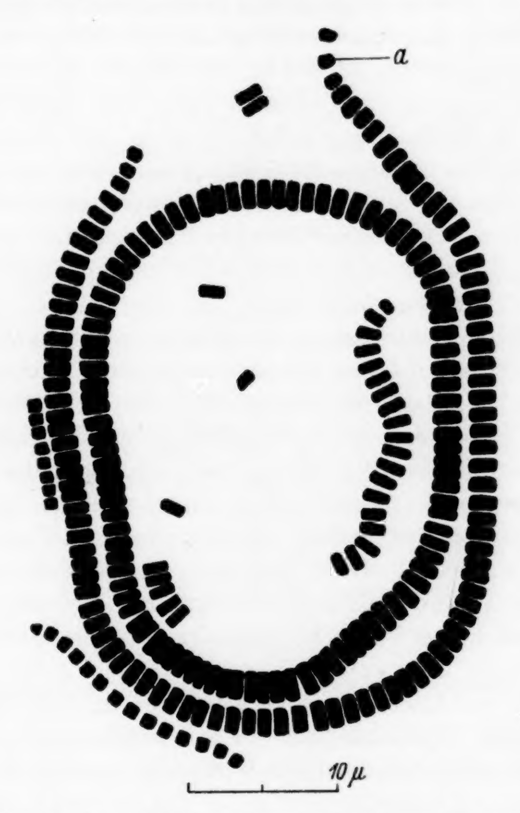


Fig. 5. Zu tangentialen Schichten auseinandergefallenes Weizenstärkekorn (weit vorgeschrittenes Stadium des Auseinanderfallens bei Quellung eines 7—10 Tage lang lintnerisierten Kornes in 2 mol. Calciumnitratlösung). Die hier abgebildeten tangentialen Schichten sind entweder zwei oder ein Blöckchen dick. Die Blöckchen sind stark lichtbrechend.

An der Oberfläche des Stärkekorns beobachtet man bei dem soeben genannten Calciumnitratpräparat eine äusserste Schicht, welche stärker lichtbrechend ist als das sonstige Stärkekorn. Diese Schicht zeigt deutlich (an besonders günstigen Präparaten) den Aufbau aus anscheinend viereckigen Einheiten.

Auffällig ist auch an den Calciumnitratpräparaten, dass die tangentialen Schichten zusammenhängender, anscheinend viereckiger Einheiten in der Mitte des Stärkekorns viel eher verschwunden sind als an der Peripherie. Eben deswegen entstehen Bilder wie Fig. 5. Diese Tatsache weist auf eine etwas andere Zusammensetzung des zentralen Teiles des Stärkekorns hin, obwohl auch dort Blöckchenstruktur besteht (siehe auch S. 346, Absatz 1). Es mag in diesem Zusammenhange erinnert sein an die Untersuchungen von Ling und Nanji[1]), nach welchen die Stärkekörner in ihren zentralen Teilen mehr Amylose, in ihren peripheren Teilen mehr Amylopektin enthalten. Diese Auffassung deckt sich gut mit den Versuchen von Wolff und Fernbach[2]), nach denen kleine Stärkekörner (weniger Stärkesubstanz zentraler Art) weniger Phosphorsäure als die grossen Körner enthalten.

Über die optische Anisotropie der Spaltstücke verschiedener Grösse lässt sich folgendes sagen. Bei den unversehrten Stärkekörnern ist auch nach 2 wöchentlicher Lintnerisierung die optische Anisotropie erhalten geblieben. Auch das Röntgenspektrum ist anscheinend nicht verändert; es ist immer noch das typische Kristalldiagramm (*A*-Spektrum) der Weizenstärke. Wir müssen daher schliessen, dass die Stärkekriställchen nach der Lintnerisierung immer noch die ursprüngliche radiale Ordnung behalten haben. An den einzelnen Kuben lässt sich nicht sicher nachweisen, ob sie optisch anisotrop geblieben sind oder nicht. Die Untersuchungsmethode versagt hier. Aber noch an kleinen, regelmässig geordneten Paketchen liess sich optische Anisotropie nachweisen[3]).

Kartoffel- und Maranthastärke geben bei der Lintnerisierung erheblich geringere Regelmässigkeit der Spaltstücke und sind auch für den Nachweis der Blöckchenstruktur weniger geeignet als Weizenstärke.

4. Zur Frage der Aussenmembran der Stärkekörner.

Die Frage, ob das Stärkekorn eine Aussenmembran hat, ist bekanntlich eine viel umstrittene. M. Samec[4]) gibt in seinem Buch über Stärke eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur. Die Verwirrung, welche in der Literatur

---

[1]) A. R. Ling und D. R. Nanji, J. chem. Soc. London **127**, 628. 1925. [2]) A. Fernbach, C. r. **138**, 428. 1904. [3]) Bilder wie Fig. 5 treten nicht auf, wenn die Lintnerisierung zu lange gedauert hat, z. B. 2 Wochen; es gibt da ein Optimum der Mazerierung, das nicht überschritten werden soll. Wahrscheinlich bestehen die Blöckchen aus einer resistenteren Substanz, die bei längerer Mazerierung auch angegriffen wird. [4]) M. Samec, Kolloidchemie der Stärke. Th. Steinkopff, Dresden 1927. 16. Die Aussenmembrane der Stärkekörner (S. 92 bis 94).

über diesen Punkt entstanden ist, findet — unserer Ansicht nach — ihre Ursache in zwei Umständen. Einmal hat man zu oft die Wände der Verkleisterungsblasen nicht genügend von der Aussenmembran unterschieden, welche ja nur einen Teil der äusseren Oberfläche der Blasenwand bilden könnte; andererseits hat die käufliche Stärke durch zu rohe mechanische Behandlung oft einen Teil ihrer äusseren Begrenzungsschicht verloren. Es ist dabei zu bedenken, dass jedes Stärkekorn in einem Amyloplasten (eiweissreiches Protoplasma) entstanden ist und Reste desselben in der Pflanze immer noch trägt. Es ist ungenügend zur Klärung gebracht worden, inwieweit die sogenannte Aussenmembran der Überrest des Amyloplasten oder etwas sui generis ist. Wir haben dazu folgende Beobachtung gemacht, die sicher zeigt, dass — wenigstens bei Kartoffelstärke — eine Aussenmembran da ist; die freilich nur sehr dünn ist und von der wir nicht aussagen können, ob sie ein Amyloplastrest oder etwas anderes ist. Legt man Kartoffelstärke 2 Wochen lang in $^1/_2$ mol. Calciumnitratlösung und bringt man sie dann in 2 mol. Calciumnitratlösung, so entsteht eine unregelmässige Blase, deren Wand stellenweise viel stärker als sonst quillt. An den Rändern der unregelmässig quellenden Stellen (Fig. 6) sieht man deutlich eine sich an ihrem Ende umbiegende, sehr dünne Kutikula. Bei lintnerisierten Körnern wurde dieselbe nicht beobachtet. Sie ist also entweder von der Säure weggefressen oder sonst stark verändert worden. Welchen Zusammenhang sie mit den äussersten Schichten der Blöckchenstruktur hat, steht noch nicht fest.

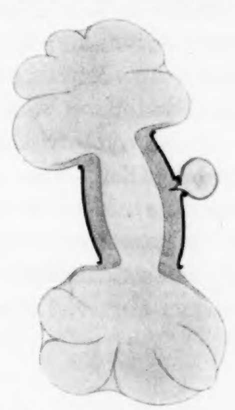


Fig. 6. Nachweis einer Aussenmembran bei Kartoffelstärke.

5. Wie müssen wir uns den Aufbau des Stärkekorns vorstellen?

Die Mazerierungsbilder des Weizenstärkekorns in 7·5 %iger Salzsäure legen folgendes Bild für die gewachsene Struktur des Stärkekorns nahe.

Die natürlichen Stärkekörner sind aus nahezu isodiametrischen Blöckchen von der Grössenordnung 1 μ aufgebaut. Dieselben liegen in tangentialen Schichten und ihre optischen Achsen sind innerhalb der tangentialen Schicht radial gerichtet. Diese Schichten sind um einen Kern regelmässig angeordnet. Es erklärt sich dadurch, dass die oft gebogene Form der Arme des schwarzen Polarisationskreuzes überall senkrecht zur Richtung der tangentialen Schichten stehen. Wir haben aber auch — besonders in Fig. 4 und 5, aber auch an in der folgenden Abhandlung zu besprechenden Bildern — eine radiale Regelmässigkeit in der Anordnung der Blöckchen beobachtet.

Unsere Auffassung unterscheidet sich daher von der Arthur Meyerschen — das Stärkekorn sei ein aus verzweigten Dendriten aufgebautes Sphärokristall — in einem wesentlichen Punkte: in der Annahme von etwa 1 μ grossen blöckchenförmigen Einheiten, welche ihrerseits in regelmässiger tangentialer Anordnung liegen und in beschränkterem Grade auch in radialer Anordnung. Solche Einheiten hat Arthur Meyer nicht angenommen (siehe in Fig. 7 seine schematische Vorstellung vom Aufbau der Stärkekörner).

Beim exzentrischen Stärkekorn — z. B. Kartoffelstärke — sieht man deutlich, dass die tangentialen, aus Blöckchen aufgebauten Schichten nicht alle um den Kern herumlaufen. Manche Schichten, an der grösseren Seite gelegen, sind nicht kernumfassend. Die optisch sichtbaren Schichten (deren jede viele Blöckchenschichten dick sind) scheinen aber viel öfter um den Kern herumzulaufen.

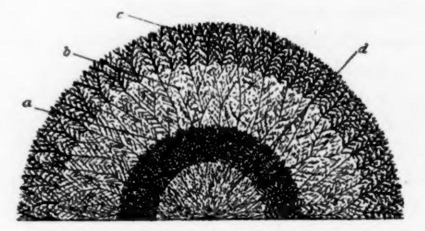


Fig. 7. Aufbau des Stärkekorns aus verzweigten dendritischen Kriställchen. (Schema von Arthur Meyer.)

Zwischen diesen Blöckchen befindet sich eine andere Substanz; die ganze Struktur wird erst beim Aufquellen des Stärkekorns sichtbar. Die Vermutung liegt daher nahe, dass diese zweite Substanz, welche die Zwischenwände bildet, bei der Verkleisterung quillt, bevor die in deren Maschen liegenden Blöckchen sich lösen. Da diese Zwischenwände ziemlich dick sind, liegt es auf der Hand anzunehmen, dass sie gleichfalls aus einer Stärkesubstanz bestehen, die dann aber anderer Natur sein muss als die der Blöckchen. Fig. 8 gibt unsere Auffassung schematisch wieder.

Man kann unsere Hypothese noch etwas weiter ausarbeiten; freilich wird sie dann entsprechend unsicherer. Es liegt dann auch vom Standpunkte dieser Untersuchungen aus nahe, zwei verschiedene stärkeartige Bestandteile anzunehmen. Die eine, welche — wie wir in folgenden Abhandlungen noch weiter sehen werden — zuerst zu verquellen scheint, bildet im Stärkekorn ein wabenhaltiges Gerüst und

hält die andere, welche aus anisotropen Blöckchen besteht, in situ. Das Löslichmachen der Stärke würde dann in erster Linie aus einem Abbau und einer Schwächung dieser Wabenwände bestehen. Nach der Lintnerisierung besitzen dieselben nach dem Erhitzen mit Wasser nicht länger feste, stark gequollene Konsistenz, sondern auch sie gehen — ebenso wie die Blöckchen — in eine dünnflüssige Lösung über; demzufolge hat die Stärke ihre kleisterbildende Konsistenz verloren; so ist es dann möglich, dass man Bilder erhält wie Fig. 4 und 5.

Da das Amylopektin, wie man allgemein annimmt, dem Kleister die kleisterartige Beschaffenheit verleiht, so liegt es nahe anzunehmen, dass die Wände der Wabenstruktur aus Amylopektin gebaut sind, die Blöckchen aus Amylose. Um den Kern herum enthält die Stärke — wie schon LING und NANJI[1]) u. a. angegeben haben — wenigstens in

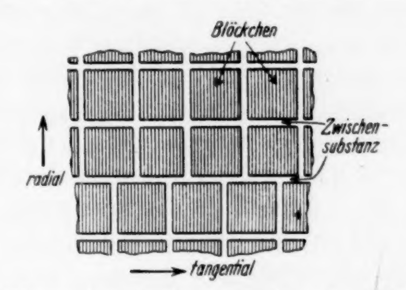


Fig. 8. Schema der Blöckchenstruktur des Stärkekorns.

den grossen Körnern — viel weniger Amylopektin als in der Peripherie des Korns. Das ist — unserer Ansicht nach — einer der Gründe, welche bedingen, dass sich bei der Verkleisterung eine Kernhöhle bildet: in der Mitte des Korns befindet sich die Stärke von Natur aus in einem Zustande, welcher in mancher Hinsicht dem lintnerisierten nahekommt. In den kleinen Körnern scheint dieser innere Teil zu

---

[1]) A. R. LING und D. R. NANJI (J. chem. Soc. London **127**, 628. 1925) sagen, dass sie bei histologischer Untersuchung der Stärkekörner gefunden haben, dass etwa 25% der Amylose in der Form eines aus Kriställchen bestehenden Kerns um den Hilus des Stärkekorns herumliegen; dieser Teil der Amylose liesse sich leicht mittels Wasser oder verdünnter Natronlauge ausziehen. Der andere Teil der Amylose liege gleichmässig in den Amylopektinschichten des Stärkekorns dispergiert; er scheint entweder als feste Lösung oder sehr fest adsorbiert am Amylopektin zu haften und lässt sich daher nur schwer ausziehen. Wir würden sagen: weil er innerhalb der Maschen der Amylopektinwänden liegt.

fehlen, bzw. viel kleiner zu sein, wodurch ein verschiedenes Verhalten bei der Verkleisterung erklärlich werden würde[1]).

6. Kritik der entwickelten Deutung der Mazerationsbilder.

Es ist — wie es den Histologen wohlbekannt ist — immer heikel, aus Mazerationsbildern allein, Schlüsse über die Feinstruktur eines Gewebes ziehen zu wollen. Man muss daher immer versuchen, die so gewonnenen Auffassungen noch durch Heranziehen anderer Untersuchungsmethoden zu prüfen. Sicher können dieselben erst dadurch werden.

Besonders wäre gegen die hier aus den Mazerationsbildern gezogenen Schlüsse anzuführen, dass in den schwächer lichtbrechenden, wasserreichen Schichten des Stärkekorns, wo wahrscheinlich die Stärkekriställchen weniger dicht gepackt liegen, die mazerierende Säure schneller bzw. stärker angreift als in den stark lichtbrechenden, wasserarmen Schichten. Dadurch könnte eine Loslösung von tangentialen Schichten voneinander stattfinden. Nicht aber wird dadurch erklärt, dass tangentiale Schichten von gerade einem Blöckchen oder zwei Blöckchen Dicke auftreten, und dass in der einzelnen eine Blöckchenstruktur sichtbar wird (Fig. 5)[2]). Gerade die häufig auftretenden Bilder wie Fig. 5, legen doch die Auffassung nahe, dass die etwa 1 μ grosse Blöckchenstruktur präformiert ist und nur durch das Mazerierungsmittel verdeutlicht wird.

Um die so gewonnene Auffassung näher zu prüfen, werden wir in der folgenden (XVIII.) Abhandlung dieser Reihe unsere Ergebnisse bei der Anwendung anderer Untersuchungsmethoden beschreiben.

---

[1]) Es lässt sich aber auch die Möglichkeit verteidigen, dass die Amylose das Bindemittel der aus Amylopektin bestehenden Blöckchen bildet. Weitere Untersuchungen werden lehren, welche dieser beiden Auffassungen zu bevorzugen wäre.

[2]) Und dass die Schichten bei weiterer Einwirkung des Reagens zu einzelnen Blöckchen auseinanderfallen.

Über den Tieftemperaturzustand der Ammoniumsalze.

Von

A. Hettich.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 2. 34.)

Der Zustand von Ammoniumsalzen bei tiefen Temperaturen wurde mit Hilfe des Giebe-Scheibeschen Versuches untersucht und gefunden, dass unterhalb der bekannten Unstetigkeit des Ammoniumchlorids bei ungefähr −30° eine dritte, piezoelektrische Modifikation desselben existiert, was eine Stütze für die Vorstellung von den festfrierenden Ammoniumionen bedeutet. Das Bromid verhält sich grundlegend verschieden, wird nicht piezoelektrisch, dagegen doppelbrechend.

Die vorliegende Arbeit, ein Beitrag zur Kenntnis der Partikelrotation im Kristallgitter, wurde veranlasst durch eine dem Verfasser von Herrn Prof. St. B. Hendricks in Washington zugegangene briefliche Anregung[1]). Durch die Untersuchungen von Hendricks und seinen Mitarbeitern[2]) haben wir in den Nitraten des Natriums, Calciums usw. und anderen Körpern Beispiele kennen gelernt, welche den Übergang des Oszillationszustandes von Gitterpartikeln, wie des NO_3- oder des Äthylammoniumions, in den Rotationszustand mit röntgenographischen Mitteln zu verfolgen erlauben. Die Vorstellung der im Kristallgitter des festen Stoffes rotierenden Atomgruppen oder Moleküle wurde sonst hauptsächlich an Beispielen entwickelt, in denen es Wasserstoffatome sind, welche die Bewegung vollführen, so am festen Wasserstoff selbst[3]), an Eis[4]), an den festen Halogenwasserstoffen[5]), an Methan[6]) und Monosilan[7]). Die frühesten derartigen Beobachtungen wurden nun an den Ammoniumsalzen gewonnen.

[1]) Vgl. die vorläufige Notiz, Naturw. **21**, 467. 1933. [2]) Eine Literaturübersicht bei J. C. Southard, R. T. Milner und St. B. Hendricks, J. chem. Physics 1, 95. 1933. Vgl. auch J. D. Bernal, Z. Krist. (A) **83**, 155. 1932; ferner J. M. Bijvoet und J. A. A. Ketelaar, J. Am. chem. Soc. **54**, 625. 1932. [3]) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 136. 1929. K. Clusius und K. Hiller, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 166. 1929. [4]) C. P. Smyth und C. S. Hitchcock, J. Am. chem. Soc. **54**, 4631. 1932. [5]) F. Simon und Cl. v. Simson, Z. Physik **21**, 168. 1924. C. P. Smyth und C. S. Hitchcock, J. Am. chem. Soc. **55**, 1830. 1933. [6]) K. Clusius, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 41. 1929. W. Heuse, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 282. 1930. J. C. McLennan und W. G. Plummer, Phil. Mag. **7**, 761. 1929. [7]) K. Clusius, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 213. 1933.

PAULING[1]) hat später im Rahmen einer modellmässigen Behandlung, die sich auch auf andere Fälle erstreckte, gezeigt, wie die an den Ammoniumhalogeniden von EWALD[2]) entdeckten und von SIMON und seinen Mitarbeitern[3]) systematisch gemessenen Anomalien der Wärmekapazitäten durch das Festfrieren zuvor rotierender NH_4-Partikeln deutbar sind. Die röntgenographische Untersuchung ist auf die Ammoniumsalze, wie die meisten der anderen genannten Wasserstoffverbindungen nicht ausdehnbar, weil es darauf ankäme, die geänderte Verteilung der H-Atome in einem Gitter mit Atomen relativ hoher Ordnungszahl zu fassen, was bei ihrer geringen Streukraft durch die heutigen Mittel der Intensitätsmessung noch nicht möglich ist. Die Röntgenaufnahmen lassen z. B. beim Ammoniumchlorid nur auf das Schwerpunktsgitter des Stickstoffes und Chlors schliessen. Dieses ergibt sich hier interessanterweise auch unterhalb der hypothetischen Festfrierschwelle als unverändert[4]). In allgemeinerer kristallographischer Hinsicht wird aber, analog zu den anderen Fällen, auch ein Festfrieren der Ammoniumionen durchaus nicht belanglos sein und bei geeignetem Gesamtgitter, d. h. günstig gewähltem Anion, zu einer Erniedrigung der Kristallklasse führen. Der von Herrn Prof. HENDRICKS gemachte Vorschlag ging dahin, den Nachweis einer solchen Symmetrieänderung an einem geeigneten Fall — als solcher wurde zunächst Ammoniumchlorid ins Auge gefasst — durch die Feststellung von Piezoelektrizität zu versuchen.

Kurze Zeit zuvor war dem Verfasser die Auffindung eines in gewissem Sinne analogen Falles gelungen. Erhitzungsversuche an Rubidiumnitrat (unveröffentlichte Versuche), einem bei gewöhnlicher Temperatur piezoelektrischen Nitrat, dessen Gitter den Nitrationen voraussichtlich günstige Bedingungen für die thermische Rotation bietet, hatten ein Verschwinden des GIEBE-SCHEIBE-Effektes ergeben. Die über 160° beständige kubische Form ist nicht piezoelektrisch und die bei Zimmertemperatur beständige trigonale piezo-

---

[1]) L. PAULING, Physic. Rev. **36**, 430. 1930. — H. OTT hatte 4 Jahre vorher die Möglichkeit von Partikelrotation im $LiCl \cdot H_2O$ diskutiert; siehe Z. Krist. **63**, 231. 1926. [2]) R. EWALD, Ann. Physik **44**, 1213. 1914. [3]) F. SIMON, Ann. Physik **68**, 241, 263ff. 1922. M. RUHEMANN, Z. physikal. Ch. **129**, 339. 1927. F. SIMON, Ber. Berl. Akad. **33**, 477. 1926. Siehe ferner K. CLUSIUS und P. HARTECK, Z. physikal. Ch. **134**, 243. 1928. A. SMITS, Physikal. Z. **31**, 376. 1930. J. L. CRENSHAW und I. RITTER, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 143. 1932. [4]) F. SIMON und CL. v. SIMSON, Naturw. **14**, 880. 1926.

elektrische Form wird man im Verhältnis zu jener als Struktur mit „festgefrorenen" NO_3-Partikeln ansehen dürfen.

In diesem Zusammenhang sei auf ein früher vom Verfasser formuliertes und auf vielerlei Versuchsmaterial gestütztes Prinzip der chemischen Kristallographie[1]) hingewiesen, welches unter anderem auch erlauben dürfte, weitere weniger einfache Fälle des Verschwindens piezoelektrischer Eigenschaften bei beginnender Partikelrotation unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte zusammenzufassen. Asymmetrie im Sinne einer piezoelektrischen Kristallklasse ist danach stets zurückführbar auf irgendwelche inselmässige Bestandteile (zusammengesetzte Ionen, Moleküle, asymmetrisch koordinierende Atome), denen bereits durch innere Zwangskräfte (homöopolare Bindungen usw.) eine grundlegende Asymmetrie innewohnt; — im Falle des Rubidiumnitrats z. B. müsste man die Quelle der Asymmetrie im NO_3-Ion suchen. Nun nimmt eintretende Rotation dem Partikel, wenigstens wirkungsmässig, seine asymmetrische Gestalt, diese wird zentrisch-symmetrisch, kann sogar kugelförmig werden. Handelt es sich dabei um den für die Asymmetrie allein verantwortlichen Partikel, so wird man erwarten dürfen, dass die makroskopische Asymmetrie mitentfällt, d. h. dass auch bei eventuellen verschiedenartigen Änderungen im Gitter irgendeine zentrisch-symmetrische Kristallklasse zustande kommt.

Das Auftreten von Piezoelektrizität und somit die Änderung der Kristallklasse würde aller Voraussicht nach[2]) einer Phasenumwandlung erster Ordnung[3]) gleichkommen. Beim Ammoniumchlorid würden damit gewisse Angaben bezüglich der Wärmeausdehnung[4]), mit einer Diskontinuität überhaupt solche über die Ultrarotabsorption[5]) in Übereinstimmung stehen.

Die Kristallklasse des Ammoniumchlorids bei gewöhnlicher Temperatur darf im Anschluss an gewisse an den Alkalihalogeniden erhaltenen Resultate[6]) trotz der (im Sinne optischen Drehungsvermögens) asymmetrischen Ätzfiguren und Wachstumserscheinungen als kubisch-holoedrisch (hexakisoktaedrisch) gelten.

Dass Ammoniumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht

---

[1]) A. Hettich und H. Steinmetz, Z. Physik **76**, 688. 1932. [2]) Allerdings bleibt es grundsätzlich denkbar, dass bei extremen Energieverhältnissen bezüglich der Umordnung im Innern der „Phase" sogar der völlig neuartige Fall eines kontinuierlichen Überganges von einer Kristallklasse zur anderen vorkommen kann. Beim Ammoniumchlorid ist jedoch die Diskontinuität, z. B. des Molvolumens, offenkundig; Symmetrieänderung würde also hier gleichbedeutend mit einer Umkristallisation sein. [3]) Über diesen Begriff siehe P. Ehrenfest, Pr. Acad. Amsterdam **36**, 153. 1933. [4]) F. Simon und R. Bergmann, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 255. 1930. P. W. Bridgman, Physic. Rev. **38**, 182. 1931. A. Smits und C. H. MacGillavry, Z. physikal. Ch. (A) **166**, 97. 1933. [5]) G. Hettner und F. Simon, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 293. 1928. R. Pohlman, Z. Physik **79**, 394. 1932. [6]) A. Hettich, Z. Krist. **64**, 294ff. 1926.

piezoelektrisch ist, wurde schon früher[1]) mit Hilfe des Hochfrequenzversuches nach GIEBE und SCHEIBE gezeigt. Diese äusserst empfindliche, sowie elegante Methode[2]), die bereits vom Verfasser in Kombination mit Temperaturvariierung angewendet worden war[3]), konnte auch für die anzustellenden Versuche bei tiefer Temperatur den Vorzug beanspruchen.

1. Apparatives zum Nachweis der Piezoelektrizität. Hinsichtlich des Prinzipes der Methode kann auf die angeführte Literatur hingewiesen werden. Bei Inangriffnahme der Versuche stand eine vom Verfasser ausgearbeitete neue Schaltweise[4]) der GIEBE-SCHEIBEschen Versuchsanordnung zur Verfügung. Durch Gegentaktschaltung des Hochfrequenzteiles war es nämlich möglich die antennenmässig aufgefangenen Störungen weitgehendst abzugleichen und durch vermehrte Niederfrequenzverstärkung den Empfindlichkeitsgewinn auszunutzen. Fig. 1 gibt das Schaltschema.

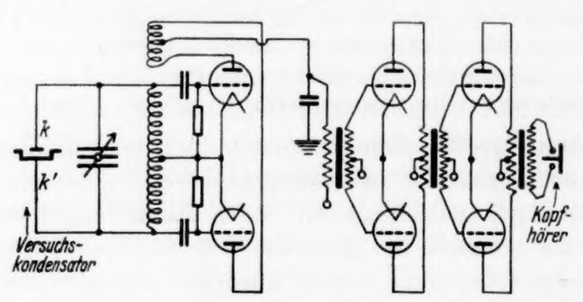


Fig. 1. Modifizierte GIEBE-SCHEIBEsche Anordnung zum qualitativen Nachweis der Piezoelektrizität. $k\,k'$ Anschlüsse des Versuchskondensators, vgl. Fig. 2.

2. Die Versuchskondensatoren. Die Konstruktion des zu den eigentlichen Temperaturmessungen benutzten Kondensators ist aus Fig. 2 zu ersehen. Der Sinn der Bauart ist der, einen für die Messung geeigneten Wärmeaustausch herbeizuführen. Der Planschliff Glas an Metall wurde mit gewöhnlichem Hahnfett gefettet. Das Seitenrohr T stellte Verbindung mit getrockneter und unter geringem

---

[1]) A. HETTICH und A. SCHLEEDE, Z. Physik **50**, 249. 1928. [2]) E. GIEBE und A. SCHEIBE, Z. Physik **33**, 760. 1925. [3]) A. HETTICH, Z. Physik **65**, 506. 1930. [4]) „Standard-Gerät für den Nachweis der Piezoelektrizität nach dem Prinzip von GIEBE und SCHEIBE", beziehbar vom Forschungslaboratorium der Deutschen Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft, Berlin-Reinickendorf, Holländerstrasse 31 bis 34.

Überdruck stehender Luft her; dies verhinderte, dass bei längerer Einwirkung der als Bad verwendete Petroläther durch den Schliff drang.

Ein zweiter Versuchskondensator, gedacht für rasches Durchprobieren ohne genaue Temperaturkontrolle und zum ersten groben Erkennen des optischen Verhaltens war aus einem Reagenzglas in ähnlicher Weise verfertigt wie der früher[1]) zu Temperaturversuchen benutzte. Dieser Kondensator wurde direkt in flüssige Luft getaucht.

Fig. 2. Kondensator zur Aufnahme der Kristalle. *k k'* Verbindungsklemmen zur Schaltung (vgl. Fig. 1), *Dr* Verbindungsdraht zur oberen Klemme, gewickelt auf beinernen Stützstab (Klöppelnadel) *b*. *ff* in Wirklichkeit drei symmetrisch angeordnete Stahlfedern. *T* siehe Text.

3. Abkühlungsweise und Temperaturmessung. Der Versuchskondensator Fig. 2 befand sich in einem Bad, Fig. 3, das vermittelst einer Wärmeleitungsbrücke *W* aus 5 mm starkem Kupferdraht abgekühlt werden konnte; das äussere Ende der Brücke wurde in flüssige Luft getaucht. Um zu Beginn der Versuche rasch auf die Arbeitstemperatur zu kommen, wurde bei abgenommenem Verschlusskorken feste Kohlensäure in die Badflüssigkeit geworfen. Kleine Temperaturverschiebungen, sofern sie während des Arbeitens erwünscht waren, konnten durch Einwerfen kleiner Mengen fester Kohlensäure bzw. Eintauchen eines Kupferdrahtes durch die sonst durch das Chlorcalciumrohr *C* verschlossene Öffnung bewerkstelligt werden.

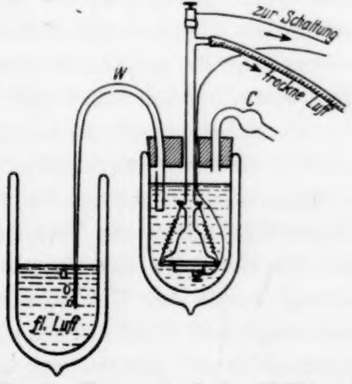


Fig. 3. Temperaturbad. *W* Wärmeleitungsbrücke, *C* Chlorcalciumrohr. Das Pentanthermometer (vor dem Versuchskondensator) ist weggelassen.

Als Badflüssigkeit diente Petroläther, dessen Temperatur mittelst eines Pentanthermometers gemessen wurde. Dass die so erhaltenen

[1]) Siehe Fussnote 3, S. 356.

Ablesungen nahe genug mit der wahren Temperatur im Innern des Versuchskondensators übereinstimmten, zeigten zur Kontrolle ausgeführte Temperaturunterschiedsmessungen mit einer Thermokette Kupfer—Konstantan—Kupfer, deren Lötstellen sich im Bad und Kondensator befanden. Wie auf diese Weise geprüft wurde, konnten die Temperaturdifferenzen bei Versuchsbedingungen (Temperatur, Geschwindigkeit der Temperaturänderung) durch gelegentliches geringes Durchrühren des Bades (Heben und Senken des Versuchskondensators) bequem unter $^1/_{10}$°, der Ablesegenauigkeit des Thermometers, herabgedrückt werden.

Die durch Ablesung erhaltenen Werte wurden korrigiert nach einer Eichung des Pentanthermometers an folgenden Fixpunkten: Eis = 0°, Tetrachlorkohlenstoff = —22·9°, Monochlorbenzol = —45·3°.

4. Kälteversuche an Ammoniumchlorid. Zu den Versuchen stand verschiedenes Material an Ammoniumchlorid zur Verfügung:

a) etwa 1 kg verschieden grosser flächenbegrenzter klarer Kristalle technischer Herkunft[1]),

b) ein über $^1/_4$ m langer und gut 3 cm dicker, aussen rauher, innen durchsichtiger technischer Kristall[2]),

c) gewöhnliches käufliches grobpulveriges Ammonchlorid und

d) aus wässeriger Lösung unter Zusatz von wenig Oxalsäure und einer Spur Pektinsäure durch Eindunsten dargestellte wasserhelle Kristalle von verschiedener Grösse.

Die Durchführung der Versuche geschah durch einfaches Abkühlen und Wiederaufwärmen des Bades unter stichprobenweiser Kontrolle durch den Giebe-Scheibe-Versuch; in den späteren Wiederholungen wurde dann die piezoelektrische Beobachtung auf den interessierenden Temperaturbereich beschränkt.

Zunächst konnte an einem kleinen Kristall aus Material (*a*) festgestellt werden, dass beim Abkühlen tatsächlich der Giebe-Scheibe-Effekt auftritt. Die Stärke dieses Effektes nahm beim Heruntergehen bis zur Temperatur der flüssigen Luft noch etwas zu, bei Rückkehr zu Zimmertemperatur verschwand er. Bei Wiederholung wurde der Effekt an demselben Kristall nicht mehr in der ursprünglichen Stärke wiedererhalten, sondern trat immer mehr abgeschwächt auf. Ferner war es zunächst nicht möglich, den Versuch an weiteren Kristallen zu reproduzieren.

---

[1]) Überlassen von der Firma F. Lüttgen, Bochum (Westf.). [2]) Aus der Fabrik Gross-Weyssandt, zur Verfügung gestellt von Herrn Prof. Hendricks.

Wie sich später herausstellte, besteht tatsächlich eine grosse Verschiedenheit des Materials hinsichtlich der Stärke des Effektes, sowie anscheinend eine Empfindlichkeit der Kristalle gegen verschiedene Einflüsse, z. B. mechanische Beanspruchung. Anfänglich wurde zudem ohne die in Abschn. 2 erwähnte Sicherung der Dichtung des Versuchskondensators durch Druckluft gearbeitet; eine, wenn auch nur zum Teil geringe Befeuchtung der Kristalle durch eindringenden Petroläther hatte dabei stark die Empfindlichkeit der Versuche herabgesetzt. Nach Berücksichtigung dieses Umstandes konnten auch an ungünstigem Material deutliche Effekte erzielt werden, so an Platten, die aus dem grossen Kristall (*b*) herausgesägt waren und an käuflichem grobpulverigen Ammonchlorid.

Ausführliche Messungen, mit denen die Ergebnisse an den übrigen Präparaten im Einklang stehen, wurden mit Präparat (*d*) vorgenommen. Für jeden Versuch wurden etwa 60 Stück ausgelesener etwa 2 mm dicker Kristallkörner in den Versuchskondensator gegeben. Der hier erhaltene Effekt war fast vergleichbar mit demjenigen der Vergleichssubstanz[1]) Natriumchlorat und hätte mit der Schaltung Fig. 1 ohne Nachverstärkung in einem kleinen Hörsaal demonstriert werden können.

Der Giebe-Scheibe-Effekt trat bei diesen Versuchen plötzlich und, wenn genügend langsam, d. h. mit etwa 15 min/Grad, abgekühlt wurde, völlig reproduzierbar bei einer Temperatur auf, die zu $-30\cdot8^\circ$ bestimmt wurde. Nach Passieren dieses Punktes war mit aller Deutlichkeit ein von der Zeit abhängiges Anwachsen des Abhörgeräusches bis zur vollen Stärke zu beobachten. Beim Wiedererwärmen wurde das Verschwinden des Effektes bei einer meist etwa 1° höheren Temperatur wahrgenommen. Diese Spanne konnte bis auf $0\cdot3^\circ$ eingeengt werden, indem die Temperatursenkung bei eben beginnendem Effekt sofort abgebremst wurde und wieder vorsichtig (etwa 40 min/Grad) erwärmt wurde. Die hier gefundenen Temperaturgrenzen stimmen also überein mit denjenigen, welche Smits und MacGillavry (loc. cit.) für das dilatometrische Verhalten des Ammoniumchlorids angegeben haben.

5. Kälteversuche an Ammoniumbromid. Das Versuchsmaterial bestand a) aus einem nach (100) täfelig kristallisierten Präparat[2]) und b) aus einer aus heisser Lösung mit Hilfe von Pektin-

[1]) Vgl. Z. Physik **76**, 689ff. [2]) Überlassen von Herrn Prof. Hendricks.

säurezusatz dargestellten Kristallisation[1]), welche aus stengligen klaren Kristallen von 1 bis 2 mm Dicke bestand. Der Test durch den Giebe-Scheibe-Versuch fiel trotz aller Variationen der Versuche stets negativ aus; auch bei der Temperatur der flüssigen Luft war kein Effekt zu erhalten.

Mit dem blossen Auge war dabei keine Änderung zu erkennen. Eine nach Abschluss der hier berichteten piezoelektrischen Versuche angestellte Prüfung von Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid unter dem Polarisationsmikroskop zeigte jedoch, dass beim Bromid bei einer Temperatur, die mit einem Thermoelement vorläufig als zu ungefähr $-30°$ bestimmt wurde, Doppelbrechung auftritt, die sich ganz nach Art einer Modifikationsumwandlung ausbreitet, während Ammoniumchlorid isotrop bleibt.

6. Kälteversuche an anderen Substanzen. Mit Hilfe des Reagenzglasversuchskondensators wurde eine Reihe von Substanzen auf Piezoelektrizität bei tiefen Temperaturen bis herab zur Temperatur der flüssigen Luft geprüft. Dabei wurde bisher nur ein positiver Fall gefunden, nämlich Ammoniumsulfat. An 2 bis 3 mm langen durch Abdunsten gewonnenen Kristallen desselben wurden dann Messungen wie diejenigen an Ammoniumchlorid ausgeführt. Es ergibt sich hier folgendes Bild: bei einer noch nicht näher bestimmten Temperatur vollzieht sich eine mit blossem Auge als Trübung erkennbare Umwandlung, erst viel später, nämlich bei $-51°$, tritt plötzlich ein schwacher Giebe-Scheibe-Effekt auf.

Negative Resultate wurden erhalten mit folgenden Substanzen: NH_4J[2]), NH_4NO_3, $(NH_4)_2SiF_6$[3]), $Co(NH_3)_6Cl_3$[4]), $Co(NH_3)_6(NO_3)_3$, $Co(NH_3)_6(CNS)_3$ und $[Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3$[5]).

7. Diskussion der Versuchsergebnisse. Die von verschiedener Seite[6]) schon geäusserte Ansicht, dass die bei ungefähr $-30°$ bekannte Unstetigkeit im Ammoniumchlorid einer Phasenumwandlung, und zwar einer solchen erster Ordnung zuzuschreiben ist, darf nach der vorliegenden Untersuchung als gesichert gelten. Es gibt eine dritte Modifikation des Salmiaks, die unterhalb dieser

[1]) Dargestellt nach einer Vorschrift von Herrn Dr. Paul Seidler, Köthen (Anhalt). [2]) Ammoniumjodid wird beim Abkühlen in flüssiger Luft porzellanartig undurchsichtig und bleibt dies auch nach Rückkehr zu Zimmertemperatur, selbst nach monatelangem Lagern. [3]) Überlassen von Herrn Dr. Kraus, München. [4]) Überlassen von Herrn Prof. Gossner, München. [5]) Überlassen von Herrn Prof. Steinmetz, München. [6]) Siehe Fussnote 4 und 5, S. 355.

Temperatur beständig ist und sich von der bei Zimmertemperatur bekannten durch niedrigere Symmetrie (Kristallklasse) auszeichnet.

Die Erscheinungen[1]) lassen sich auch jetzt zwanglos durch die Annahme der festfrierenden NH_4-Ionen verstehen. Gittermässig würde das einfachste Bild für die Tiefform des NH_4Cl sein: parallelgestellte NH_4-Tetraeder im sonst unveränderten Caesiumchloridtyp, also Raumgruppensymmetrie T_d^1. Beim Ammoniumbromid darf man dagegen auf eine irgendwie gegitterte Kontraparallelstellung der NH_4-Gebilde und nicht mehr kubische Symmetrie schliessen.

Es ist grundsätzlich möglich und wäre im einzelnen sehr interessant, dass der Abbau der freien Rotation gelegentlich stufenweise erfolgt, d. h. dass etwa zunächst eine Rotation um eine bevorzugte Achse hervortritt; ein solcher Fall liegt vielleicht bereits im Ammoniumbromid vor.

Bezüglich des Ammoniumbromids ist in der Literatur ein von dem des Chlorids auffällig abweichendes Verhalten mehrfach besonders hervorgehoben[2]). Diese Wahrnehmungen werden durch den jetzigen Tatbestand vertieft, da NH_4Br Doppelbrechung und keinen Giebe-Scheibe-Effekt aufweist. Eine Erklärung dieses scheinbar tiefgehenden Unterschiedes dürfte vielleicht in der Richtung zu suchen sein, dass für die Stabilität eines inneren Feldes, wie es im piezoelektrischen Kristall vorhanden ist, die Packungsdichte und die Polarisationsverhältnisse eine Rolle spielen; der Unterschied zwischen Ammoniumchlorid und -bromid würde verständlich werden, wenn es gelingen würde zu zeigen, dass eine durch diese Faktoren begründete kritische Grenze zwischen den beiden Fällen liegt. Als Stütze für diese Auffassung könnte man heranziehen, dass beim Fluorid eine wiederum grössere Packungsdichte und kleinerer Radius des Anions Hand in Hand geht mit einer grösseren Neigung zum piezoelektrischen Zustand.

Zusammenfassung.

1. Eine neue Schaltweise der Giebe-Scheibeschen Versuchsanordnung (Standardgerät der AEG) wird angegeben.

---

[1]) Es ist zu erwarten, dass eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante mit dem Auftauchen der Piezoelektrizität verbunden ist. [2]) Bridgman (loc. cit.) fasst dies in den Satz zusammen: "The explanation proposed by Pauling for the anomalies, namely passing from oscillational to rotational motion by the NH_4 radical, evidently must be supplemented by other considerations to account for the several marked differences between the behaviour of the two substances."

2. Ammoniumchlorid gibt unterhalb des bekannten Unstetigkeitspunktes den Giebe-Scheibe-Effekt. Eine hysteresisartige Spanne von 0·3°, zusammenfallend mit derjenigen von Smits und MacGillavry, wurde zwischen Erscheinen und Wiederverschwinden des Effektes wahrgenommen.

3. Ammoniumbromid zeigt bis herab zur Temperatur der flüssigen Luft keinen Giebe-Scheibe-Effekt und wird bei etwa −30° doppelbrechend.

4. Ammoniumsulfat gibt unterhalb −51° den Giebe-Scheibe-Effekt.

5. Negative Befunde bei Kälteversuchen mit anderen Ammoniumsalzen und Kobaltamminverbindungen werden mitgeteilt.

6. Es wird mitgeteilt, dass der Giebe-Scheibe-Effekt von Rubidiumnitrat bei Erhitzen bis zur Temperatur des Überganges in die kubische Form verschwindet.

Zu einer Reihe dringendster weiterer experimenteller Fragestellungen fehlen im Augenblick leider die erforderlichen Mittel. Unter anderem wäre es nötig, Ammoniumchlorid zu untersuchen, welches das schwere Wasserstoffisotop enthält.

Der Verfasser möchte noch einmal hervorheben, dass die Anregung zu dieser Arbeit von Herrn Prof. St. B. Hendricks ausgegangen ist und möchte dafür seinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle aussprechen. Ebenso fühlt sich der Verfasser den Herren Prof. H. Steinmetz, München, und H. Mark, Wien, sowie Herrn Dr. Ph. Gross, Herrn Dr. A. Wacek, Herrn Dr. Ing. E. Gasteiger und Herrn Dr. Ing. A. Rochleder, Wien, für die Gewährung verschiedener Laboratoriumsbequemlichkeiten zu herzlichem Danke verpflichtet. Der Verfasser dankt ausserdem herzlichst den im Text einzeln genannten Spendern von Präparaten, Herrn Dr. Paul Seidler in Köthen, Anhalt, für eine Vorschrift.

München, Mineralogisch-geologisches Institut der Technischen Hochschule und Wien, I. Chemisches Universitäts-Institut.

Beziehungen zwischen Isosterismus und chemischem Charakter beim Acetylen und Cyanwasserstoff nebst Derivaten.

Von

Gerhard Bähr.

(Eingegangen am 1. 3. 34.)

Die auffallenden Parallelen im chemischen Verhalten von Acetylen und Cyanwasserstoff (und Derivaten beider) sind an verschiedenen Reaktionstypen erkenntlich. Sehr wesentlich hierfür ist die Tatsache, dass Acetylen und Cyanwasserstoff isoster sind. Es folgt hieraus (mit Rücksicht theoretischer Betrachtungen von L. Birckenbach) eine cyan- (und damit halogen-) ähnliche Funktion für das Äthinylradikal. Auch dieses erweisen chemische Reaktionen.

Im Sinne des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes[1]) erscheint das trivalente Radikal $\equiv CH$ vergleichbar mit dem Stickstoffatom $\equiv N$. Die Gruppe $\equiv CH$ ist mit dem Stickstoffatom isoster (je fünf Aussenelektronen auf nicht kompletter Schale), und hieraus lässt sich — rein formal zunächst — der Schluss ziehen, dass chemische Verbindungen, die bis auf jene beiden Bausteine gleiche Konstitution haben, einen mehr oder weniger ausgeprägten Parallelismus in ihren Eigenschaften und Umwandlungen aufweisen (Benzol—Pyridin).

Die zweite Grundlage für die folgenden Ausführungen bilden die Überlegungen, auf welchen L. Birckenbach[2]) seine Arbeiten über die Pseudohalogene aufbaut. Schon lange ist ja bekannt, dass gewisse Radikale, etwa die Cyangruppe $-C\equiv N$, ganz verwandte Wesenszüge mit Halogenatomen erkennen lassen. Birckenbach hat, ausgehend von theoretischen Betrachtungen bezüglich der Aussenelektronenzahl eines Halogenatoms, eine Forderung aufgestellt[3]), welche alle Radikale, sofern sie als Pseudohalogene anzusprechen sind, erfüllen müssen. Diese Forderung lautet:

$$\Sigma \text{ Aussenelektronen} + \Sigma \text{ Bindungselektronen} = 8\,n + 2\,m - 1,$$

wobei n die Anzahl der von einem Elektronenoktett umgebenen Atome und m die Anzahl der Wasserstoffatome des Radikals angeben[4]).

[1]) H. G. Grimm, Z. Elektrochem. **31**, 474. [2]) L. Birckenbach, Über Pseudohalogene, seit 1925 (I.: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 786). [3]) L. Birckenbach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 218 bis 227. [4]) Man erkennt sofort, dass diese Forderung vom Cyanradikal $\cdot C \vdots\vdots N$: erfüllt wird, denn Σ Aussenelektronen + Σ Bindungselektronen $= 9 + 6 = 8 \cdot 2 - 1$.

Eine Verknüpfung der GRIMMschen Theorie mit den Überlegungen BIRCKENBACHS legt nun den Schluss nahe, dass gewisse Wesenszüge des Cyanradikals wiederkehren müssen, wenn an die Stelle des Stickstoffatoms das mit ihm isostere, trivalente Radikal $\equiv CH$ tritt. Demnach sind bei Acetylen $H-C\equiv CH$ und dem mit ihm isosteren Cyanwasserstoff $H-C\equiv N$ (analog auch bei ihren nächsten Homologen und Derivaten) parallele Züge in den Eigenschaften zu erwarten; da gerade auch das Äthinylradikal $-C\equiv CH$, wie das Cyanradikal, die Forderung von BIRCKENBACH[1]) erfüllt:

$$\cdot C \,\vdots\vdots\, C : H \rightarrow \sum \text{A.-El.} + \sum \text{B.-El.} = 9 + 8 = 8 \cdot 2 + 2 \cdot 1 - 1 \, (n = 2;\ m = 1),$$

so dürften insbesondere chemische Tatsachen den mit dem Cyanradikal verwandten Charakter des Äthinylradikals (und somit seine Pseudohalogennatur) dartun.

Zunächst ist an die salzbildenden Eigenschaften des Acetylens zu erinnern. Die Verbindungen, bei denen ein Wasserstoffatom des Acetylens durch die stärkst positiven Metalle substituiert ist, zeigen, in flüssigem Ammoniak gelöst, elektrolytische Leitfähigkeit[2]), und es ist festgestellt worden[2]), dass in dem System: Flüssiges Ammoniak—Acetylen die (anfänglich geringe) Leitfähigkeit stark ansteigt, wenn am Acetylen Salzbildung eintritt (typisch für das Verhalten einer schwachen Säure vom Charakter des Cyanwasserstoffes). Nun kennt man die Tatsache, dass reine Kohlenwasserstoffradikale mit Metallen salzartig konstituierte Verbindungen bilden, auch von anderen Beispielen her.

Von allgemeineren Betrachtungen ausgehend, folgerte FR. HEIN dies für die Alkalimetallalkyle, und dieser Schluss hat sich bestätigt[3]), Aber die unmittelbare, zum Teil recht prompte, geradezu „anorganische" Art, in der die H-Atome des Acetylens von den Metallen der ersten Gruppe des Natürlichen Systems substituiert werden, weist auf eine — zumindest graduelle — Sonderstellung dieser Vorgänge hin. Besonders frappant ist der Vergleich der Verbindungen, welche einerseits die Halogene nebst den gegenwärtig als Pseudohalogene bezeichneten Gruppen, zum anderen das Acetylen mit den Metallen der ersten Nebengruppe des Natürlichen Systems bilden. Der rasche und quantitative Umsatz des Acetylens mit den Ionen des Silbers und Kupfers, der beim Silber z. B. zu einer weiss-käsigen, wenig

[1]) L. BIRCKENBACH, loc. cit. [2]) SKOSSAREWSKY, C. r. **159**, 770. J. Chim. physique **13**, 14. [3]) Z. B. Diss. H. SCHRAMM. Leipzig 1930.

wasserlöslichen, lichtempfindlichen Substitutionsverbindung führt, ist für eine Halogenreaktion geradezu typisch.

Vergleicht man die elektrolytische Dissoziation von $H-C\equiv N$ und $H-C\equiv CH$ in Wasser, so ist zu erkennen, dass die Säurenatur beim Acetylen noch schwächer ausgeprägt ist als beim Cyanwasserstoff; immerhin liegen die sehr kleinen Dissoziationsbeträge in vergleichbaren Grössenordnungen.

$$\{K_{H-C\equiv CH} \sim 10^{-14};\ K_{H-CN} \sim 10^{-9}\}$$ [1][2].

Bemerkenswert ist auch die Analogie, die in der Reaktionsweise von Cyan- und Acetylenkörpern auf dem Gebiete der Kohlenstoffchemie zutage tritt: So findet die bekannte Nitrilsynthese aus Halogenalkyl und Alkalicyanid ihr Gegenstück in der Acetylenchemie:

$$\left|\begin{array}{l} RX + \overset{\mathrm{I}}{Me}C\equiv N \longrightarrow RC\equiv N + \overset{\mathrm{I}}{Me}X\ ^{3)} \\ RX + \overset{\mathrm{I}}{Me}C\equiv CH \xrightarrow{\text{fl. } NH_3} RC\equiv CH + \overset{\mathrm{I}}{Me}X\ ^{4)}. \end{array}\right.$$

Weiterhin kann die Addition von Wasser an Acetylen und seine Derivate der an Cyanwasserstoff und Derivate an die Seite gestellt werden:

$$\left|\begin{array}{l} H-C\equiv CH \xrightarrow[(H_2SO_4)]{HOH} \left[\begin{array}{ccc} H-&C=&CH \\ &|&| \\ &HO&H \end{array}\right] \longrightarrow H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3\ ^{5)} \\ H-C\equiv N \xrightarrow[(H_2SO_4)]{HOH} \left[\begin{array}{ccc} H-&C=&N \\ &|&| \\ &HO&H \end{array}\right] \longleftrightarrow H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2\ ^{6)} \end{array}\right.$$

$$\left|\begin{array}{l} RC\equiv CH \xrightarrow[(H_2SO_4)]{HOH} \left[\begin{array}{ccc} R-&C=&CH \\ &|&| \\ &HO&H \end{array}\right] \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3\ ^{7)} \\ RC\equiv N \xrightarrow[(H_2SO_4)]{HOH} \left[\begin{array}{ccc} R-&C=&N \\ &|&| \\ &HO&H \end{array}\right] \longleftrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2\ ^{8)}, \end{array}\right.$$

---

[1]) W. Ostwald, J. pr. Ch. **32**, 2, 304. Walker, Cormack, Soc. Fenn. Comm. **77**, 20. Bredig, Usow, Z. Elektrochem. **3**, 116. Billitzer, Monatsh. Ch. **23**, 499.
[2]) Hiermit steht in Einklang, dass die hydrolytische Spaltung z. B. der Alkalisalze beim Acetylen bedeutender ist. [3]) Henry, C. r. **104**, 1181. Auger, C. r. **145**, 1289. [4]) Lebeau und Picon, C. r. **156**, 1077. Picon, C. r. **158**, 1084, 1346. Tchao Yin Lai, Bl. Soc. chim. France 4 **53**, 684 bis 692. [5]) Zuerst Kutscheroff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1560. [6]) The Roessler & Hasslacher Chemical Comp., A. P. 1581621 (C. **26** II, 294). [7]) Kutscheroff, loc. cit. Lagermark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 637. Degrez, Bl. Soc. chim. (3) **11**, 391 bis 394. [8]) Engler, Lieb. Ann. **149**, 305.

und ebenso entspricht formal die Additionsreaktion von Acetylen an Oxoverbindungen ganz einer „Cyanhydrinreaktion“:

$$\left\{\begin{array}{l} H-C\equiv CH + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CO \xrightarrow{\text{Alkali}} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\C\equiv CH\end{matrix} \quad {}^{1)} \\ H-C\equiv N + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CO \xrightarrow{\text{Alkali}} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\C\equiv N\end{matrix} \quad {}^{2)} \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} H-C\equiv CH + \begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!\!>\!CO \longrightarrow \begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\C\equiv CH\end{matrix} \quad {}^{3)} \\ H-C\equiv N + \begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!\!>\!CO \longrightarrow \begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\C\equiv N.\end{matrix} \quad {}^{4)} \end{array}\right.$$

Auch die Reaktion von Cyanwasserstoff bzw. Acetylen mit Stickstoffwasserstoffsäure[5]) lässt erkennen, in welch hohem Masse die Endprodukte, die aus den Umsetzungen ein- und desselben Stoffes mit den erwähnten, isosteren Verbindungen hervorgehen, einander entsprechen:

$$\begin{matrix}HC\\ |||\\ N\end{matrix} + \begin{matrix}N\\ \backslash\!\backslash N\\ \backslash\ |\\ NH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & N & \\ HC & & N\\ \| & & |\\ N & - & NH\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}HC\\ |||\\ HC\end{matrix} + \begin{matrix}N\\ \backslash\!\backslash N\\ \backslash\ |\\ NH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & N & \\ HC & & N\\ \| & & |\\ HC & - & NH.\end{matrix}$$

Im Zusammenhang mit den dargelegten Anschauungen verdient ferner Erwähnung die Reaktion des Propargylaldehydes mit Alkali[6]):

$$HC\equiv C-CHO+KOH \longrightarrow HC\equiv CH+HCOOK. \qquad (1)$$

Eben diese Umsetzung ist zu erwarten, wenn man die pseudohalogene Natur des Äthinylradikals in Erwägung zieht, und demgemäss Reaktion (1) auffasst als Verseifung des „Ameisensäureacetylides“ (2):

$$HC\!\!<\!\begin{matrix}O\\C_2H.\end{matrix} \qquad (2)$$

Die meisten Trimerisationsreaktionen, welche von Cyanderivaten zu cyclisch-symmetrischen Verbindungen führen, und bei welchen es

---

[1]) Hess und Munderloh, Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 383. [2]) Urech, Lieb. Ann. **164**, 256. Tiemann und Friedländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1970. [3]) Hess und Munderloh, loc. cit. I. G. Farbenindustrie A. G., Privatmitteilung. Bayer & Co. D.R.P. 285770. [4]) Simpson und Gautier, Z. Physik **1867**, 660. [5]) Dimroth und Pester, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2219. [6]) Claisen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1022.

auf die Cyangruppe ankommt, finden sich — mutatis mutandis — wieder, wenn das Radikal $-C{\equiv}N$ durch das isostere $-C{\equiv}CH$ ersetzt ist. So treten, wie bekannt, drei Moleküle Bromcyan zum symmetrischen Tribromtriazin (Cyanurbromid) zusammen[1]), ebenso wie dies beim Monobromacetylen unter der Wirkung des Lichtes vor sich gehen kann[2]) unter Bildung von symmetrischem Tribrombenzol:

```
                 Br                                      H  Br
                 |                                       |  |
               N—C                                      C—C
3 BrC≡N  → BrC⟨     ⟩N  und  3 BrC≡CH  →  BrC⟨     ⟩CH
               N—C                                      C—C
                 |                                       |  |
                 Br                                      H  Br
```

Auch die Trimerisation von Cyanameisensäureester zu Cyanurtricarbonsäureester[3]) mag noch der des Acetylenmonocarbonsäureesters zu Trimesinsäureester[4]) gegenübergestellt werden:

```
                                  COOR
                                   |
                                 N=C
3 N≡C—COOR ——→ ROOC—C⟨      ⟩N
                                 N—C
                                   |
                                  COOR

                               H  COOR
                               |   |
                                C=C
und   3 HC≡C—COOR ——→ ROOC—C⟨      ⟩CH.
                                C—C
                               |   |
                               H  COOR
```

Zum Abschluss wäre noch zu erwähnen, dass auch zwischen den isosteren Molekülen Dicyan und Diacetylen gewisse Parallelismen unverkennbar sind. Doch sind diese hauptsächlich physikalischer Art (Löslichkeit in Wasser, atomphysikalische Daten[5])), und es soll hierauf nicht näher eingegangen werden.

---

[1]) Z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 3262. [2]) Ssabanajew, J. Russ. Ges. [chem.] **17**, 176 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, Ref. 375). [3]) Weddige, J. pr. Ch. **10**, 193. Hantzsch und Bauer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1005. E. Ott, Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 656 bis 665. [4]) Baeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2185. [5]) L. O. Brockway, C. r. **1933** II, 3806.

Fasst man die dargelegten Einzelheiten zusammen, so ergibt sich, dass bei Einführung der Begriffe „Isosterismus" und „Pseudohalogen" in die Betrachtungsweise der Parallelismus im chemischen Verhalten von Acetylen und Cyanwasserstoff klar hervortritt, und sich somit manche zunächst eigenartig erscheinende Reaktion der Acetylenkörper einer zwanglosen, übersichtlichen Systematik einfügen lässt. Man erkennt, welche Bedeutung jenen Begriffen für die Betrachtung rein chemischer Probleme zukommt, und wie es mit ihrer Hilfe oft ermöglicht wird, gewisse Zusammenhänge im chemischen Verhalten der Stoffe zu erkennen und zu deuten.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die genaue Thermodynamik der Membrangleichgewichte. II.

Von

F. G. Donnan.

(Eingegangen am 19. 2. 34.)

Fortsetzung einer Untersuchung des vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Lösungen, die durch eine Membran abgetrennt sind, welche nur für gewisse Molekül- oder Ionenarten durchlässig ist.

1. Einleitung.

Es haben der Verfasser und E. A. Guggenheim[1]) die Thermodynamik der vollständigen Membrangleichgewichte neulich untersucht. Im folgenden seien einige weitere Punkte erörtert. Der Einfachheit halber sollen jetzt die Kompressibilitäten der Lösungen vernachlässigt werden, was in den am meisten vorkommenden Fällen wohl keinen merklichen Fehler verursachen wird. Will man jedoch die Kompressibilitäten berücksichtigen, so sind die nötigen Zusätze leicht der früheren Abhandlung zu entnehmen. Wie dort, so werden auch hier die rationellen Aktivitätskoeffizienten[2]) benutzt. Wegen der Form der Gleichungen für die chemischen Potentiale und der Bedeutung der Symbole, muss im allgemeinen auf die frühere Abhandlung verwiesen werden.

2. Umtauschgleichgewichte zwischen Ionen gleichartiger Ladung.

Es können Fälle vorkommen, wo die Membran hauptsächlich nur für Kationen oder nur für Anionen durchlässig ist. Die möglichen bestimmbaren Gleichgewichte bestehen dann aus Umtauschen zwischen diffusiblen Ionen gleichartiger Ladung, die an jeder Seite der Membran vorhanden sind. Schon 1919 haben F. G. Donnan und W. E. Garner[3]) solche Kationengleichgewichte untersucht (Membran von Cupriferrocyanid, wässerige Lösungen von *Na*-, *K*- und *Ca*-Ferrocyaniden). Wohl bekannt sind die Untersuchungen von D. D. van Slyke[4]),

---

[1]) F. G. Donnan und E. A. Guggenheim, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 346. 1932. [2]) Vgl. Elektrolyte von H. Falkenhagen, S. 54. Hirzel, Leipzig 1932. [3]) F. G. Donnan und W. E. Garner, Trans. chem. Soc. **115**, 1313. 1919. [4]) D. D. van Slyke, Factors affecting the Distribution of Electrolytes, Water and Gases in the Animal Body. Philadelphia and London 1924.

L. J. Henderson[1]) und ihren Mitarbeitern über Ionengleichgewichte an den Membranen der roten Blutzellen, welche für Cl^- und HCO_3^-, nicht aber für Na^+, K^+ und Ca^{2+} durchlässig sind. Später hat H. Netter[2]) die Gleichgewichte zwischen K^+ und H^+ an anionenimpermeablen Kollodiummembranen untersucht.

Betrachten wir nun zwei isopolare[3]) Ionenarten (1) und (2), welche die Valenzen z_1 bzw. z_2 besitzen. Die Gleichungen für die entsprechenden elektrochemischen Potentiale lauten dann

$$\bar{\mu}_1 = \mu_1^*(T) + Pv_1 + RT \log N_1 f_1 + z_1 F \psi \qquad (1, 1)$$

$$\bar{\mu}_2 = \mu_2^*(T) + Pv_2 + RT \log N_2 f_2 + z_2 F \psi, \qquad (1, 2)$$

wo v_1 und v_2 die partiellen Molvolumina der betreffenden Ionenarten bei unendlicher Verdünnung (unendlichem Überschuss des Lösungsmittels o) bedeuten. Aus den Gleichungen (1) ergeben sich die Gleichgewichtsbedingungen

$$P' v_1 + RT \log N_1' f_1' + z_1 F \psi' = P'' v_1 + RT \log N_1'' f_1'' + z_1 F \psi'' \qquad (2, 1)$$

$$P' v_2 + RT \log N_2' f_2' + z_2 F \psi' = P'' v_2 + RT \log N_2'' f_2'' + z_2 F \psi''. \qquad (2, 2)$$

Elimination von ψ' und ψ'' aus den Gleichungen (2) führt zu

$$(P' - P'')(z_2 v_1 - z_1 v_2) = RT \log \left[\left(\frac{N_1'' f_1''}{N_1' f_1'} \right)^{z_2} \cdot \left(\frac{N_2' f_2'}{N_2'' f_2''} \right)^{z_1} \right]. \qquad (3)$$

Für das Gleichgewicht des diffusiblen Lösungsmittels o gilt

$$(P' - P'') v_0 = RT \log \frac{N_0'' f_0''}{N_0' f_0'}, \qquad (4)$$

wo v_0 das Molvolumen des Lösungsmittels bedeutet.

Eliminiert man $P' - P''$ aus (3) und (4), und setzt man

$$\frac{z_2 v_1 - z_1 v_2}{v_0} = r,$$

so ergibt sich

$$\frac{(N_1' f_1')^{z_2} / (N_2' f_2')^{z_1}}{(N_0' f_0')^r} = \frac{(N_1'' f_1'')^{z_2} / (N_2'' f_2'')^{z_1}}{(N_0'' f_0'')^r}. \qquad (5)$$

Gleichung (5) ist die allgemeine Bedingung für das Umtauschgleichgewicht der Ionenarten (1) und (2). Für jedes Paar von diffusiblen isopolaren Ionenarten gilt eine entsprechende Gleichung. Es ist ersichtlich, dass (5) thermodynamisch vollkommen bestimmt ist, weil diese Gleichung nur Verhältnisse von Ionenaktivitäten enthält,

---

[1]) L. J. Henderson, Blood; a Study in General Physiology. Deutsche Ausgabe von M. Tennenbaum. Dresden 1932. [2]) H. Netter, Pflügers Arch. **220**, 107. 1928. In dieser Arbeit denkt Netter einen neuen Fall des Membrangleichgewichts aufgefunden zu haben, was wohl ungenügender Kenntnis der Literatur zuzuschreiben ist. [3]) D. h. von gleichartiger Ladung.

die sich in jedem Falle auf dieselbe Lösung beziehen. Solche Verhältnisse lassen sich durch entsprechende reversible Elektroden ohne Unbestimmtheit definieren. Im Falle von isopolaren Ionen gleicher Valenz ist $z_1 = z_2 = z$. Setzt man $\frac{r}{z} = \frac{v_1 - v_2}{v_0} = w$, dann folgt aus (5)

$$\frac{N_1' f_1' / N_2' f_2'}{(N_0' f_0')^w} = \frac{N_1'' f_1'' / N_2'' f_2''}{(N_0'' f_0'')^w}. \quad (6)^{1)}$$

Sind die zwei Lösungen derart verdünnt, dass nicht nur N_0' und N_0'', sondern auch f_0' und f_0'' sehr nahe der Einheit sind, so ergibt sich aus (5) die Annäherung

$$\frac{(N_1' f_1')^{z_2}}{(N_2' f_2')^{z_1}} = \frac{(N_1'' f_1'')^{z_2}}{(N_2'' f_2'')^{z_1}}. \quad (7)$$

Die Auswertung von $(z_2 v_1 - z_1 v_2)$ lässt sich am besten an der Hand eines Beispieles erläutern. Setzen wir, z. B. $(1) = K^+$, $(2) = Ca^{2+}$, dann ist (wenn das Anion Cl^- ist)

$$z_2 v_1 - z_1 v_2 = 2(v_{K^+} + v_{Cl^-}) - (v_{Ca^{2+}} + 2 v_{Cl^-}) = 2 v_{KCl} - v_{CaCl_2}, \quad (8)$$

wo die v-Werte partielle Molvolumina bei unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel o bedeuten. Es ist ersichtlich, dass v_{KCl} und v_{CaCl_2} sich experimentell bestimmen lassen.

3. Eine andere Form der Bedingung für das Membrangleichgewicht eines Elektrolyten.

Nehmen wir an, dass jedes Mol des Elektrolyten (mit e bezeichnet) q_+ Kationen von der Valenz z_+ und q_- Anionen von der Valenz z_- liefert. Die Gleichungen für die elektrochemischen Potentiale der Kationen bzw. der Anionen, sind dann

$$\bar{\mu}_+ = \mu_+^*(T) + P v_+ + R T N_+ f_+ + z_+ F \psi \quad (9, 1)$$

$$\bar{\mu}_- = \mu_-^*(T) + P v_- + R T N_- f_- + z_- F \psi. \quad (9, 2)$$

Multipliziert man (9, 1) mit q_+ und (9, 2) mit q_- und addiert man beide Gleichungen, so ergibt sich für das chemische Potential μ_e des Elektrolyten e

$$\mu_e = \mu_e^*(T) + P v_e + R T \log N_+^{q_+} N_-^{q_-} f_+^{q_+} f_-^{q_-}, \quad (10)$$

wo $\mu_e^*(T) = q_+ \mu_+^*(T) + q_- \mu_-^*(T)$ und $v_e = q_+ v_+ + q_- v_- =$ das partielle Molvolumen des Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung in dem gegebenen Lösungsmittel.

---

[1]) Diese Gleichung hat E. A. Guggenheim schon erhalten (vgl. Gleichung 660·1 seines Buches: Modern Thermodynamics by the Methods of Willard Gibbs, Methuen, London 1933).

Setzt man nun $N_e^{q_+ + q_-} = N_+^{q_+} N_-^{q_-}$ und $f_\pm^{q_+ + q_-} = f_+^{q_+} f_-^{q_-}$, so folgt aus (10)

$$\mu_e = \mu_e^*(T) + Pv_e + (q_+ + q_-) RT \log N_e f_\pm . \tag{11}$$

In dieser Gleichung ist $f_\pm$ der „mittlere“ Aktivitätskoeffizient der Ionen des Elektrolyts und N_e der „mittlere“ Molenbruch. Die Bedingung für das Membrangleichgewicht des Elektrolyten e ist dann $\mu_e' = \mu_e''$, woraus folgt

$$\frac{N_e' f_\pm'}{(N_0' f_0')^\varrho} = \frac{N_e'' f_\pm''}{(N_0'' f_0'')^\varrho} \tag{12}$$

wo

$$\varrho = \frac{q_+ v_+ + q_- v_-}{(q_+ + q_-) v_0} .$$

Die Gleichung (12) ist eine andere Form der Gleichung (44) der früheren Abhandlung, die für gewisse Zwecke bequemer ist.

4. Einfluss der Anwesenheit eines nichtdiffusiblen Nichtelektrolyten auf die Verteilung von diffusiblen Lösungsgenossen.

Betrachten wir zuerst den folgenden Fall

s_1	s_1
s_2	
(′)	(″)

M

An der Seite (′) besteht der nichtdiffusible Nichtelektrolyt s_2, während der diffusible Nichtelektrolyt s_1 sich zwischen (′) und (″) verteilt. Werden die beiden Lösungen als ideal betrachtet, dann ergibt sich die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{N_{s_1}'}{(N_0')^r} = \frac{(N_{s_1}'')}{(N_0'')^r}, \tag{13}$$

oder

$$\frac{N_{s_1}'}{(1 - N_{s_1}' - N_{s_2}')^r} = \frac{(N_{s_1}'')}{(1 - N_{s_1}'')^r}, \tag{14}$$

wo r = das Molvolumen von s_1, dividiert durch das Molvolumen des Lösungsmittels o. Es folgt, dass $N_{s_1}'' > N_{s_1}'$. Denn nehmen wir an, dass $N_{s_1}'' \ngtr N_{s_1}'$; aus (13) ergibt sich dann, dass $N_0'' \ngtr N_0'$ und deshalb $N_0'' + N_{s_1}'' \ngtr N_0' + N_{s_1}'$ oder $1 - N_0'' - N_{s_1}'' \nless 1 - N_0' - N_{s_1}'$, d. h. $0 \nless N_{s_2}'$, was nicht wahr ist. Ist ursprünglich $N_{s_1}'' = N_{s_1}'$, dann verlangt die Erreichung des Gleichgewichts, dass s_1 von einer Lösung mit kleinerem N_{s_1}-Wert zu einer Lösung mit grösserem N_{s_1}-Wert diffundieren muss. Die Erklärung dieser Erscheinung ist, dass die Lösung mit dem grösseren N_{s_1}-Wert den kleineren Druck besitzt.

Sind die zwei Lösungen derart verdünnt mit Bezug auf s_1, dass wir $1-N'_{s_1}-N'_{s_2}=1-N'_{s_2}$ und $1-N''_{s_1}=1$ setzen dürfen, dann ergibt sich die angenäherte Gleichung

$$\frac{N''_{s_1}}{N'_{s_1}}=\frac{1}{(1-N'_{s_2})^r}. \tag{15}$$

Im Falle nicht-idealer Lösungen ist die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{N'_{s_1}f'_{s_1}}{(N'_0 f'_0)^r}=\frac{N''_{s_1}f''_{s_1}}{(N''_0 f''_0)^r}, \tag{16}$$

wo r = das partielle Molvolumen von s_1, dividiert durch das partielle Molvolumen des Lösungsmittels o, beide bei unendlichem Überschuss des Lösungsmittels o.

Ist die Lösung ($''$) derart verdünnt mit Bezug auf s_1, dass man die zwei Annäherungen $N''_0=1$, $f''_0=1$ machen darf, dann ergibt sich aus (16) die angenäherte Gleichung

$$\frac{N''_{s_1}f''_{s_1}}{N'_{s_1}f'_{s_1}}=\frac{1}{(N'_0 f'_0)^r}, \tag{17}$$

wenn die Lösung ($'$) nicht verdünnt mit Bezug auf s_2 ist.

Betrachten wir nun den Einfluss eines nicht diffusiblen Nichtelektrolyten s auf die Verteilung eines diffusiblen Elektrolyten e mit univalenten Ionen. Werden die Lösungen als ideal betrachtet, dann ist nach (12) die Gleichgewichtsbedingung für e

$$\frac{(N'_e)^2}{(N'_0)^r}=\frac{(N''_e)^2}{(N''_0)^r}, \tag{18}$$

wo r = das Molvolumen der Ionen des Elektrolyten e dividiert durch das Molvolumen des Lösungsmittels o.

Aus (18) folgt

$$\frac{N''_e}{N'_e}=\frac{1-2N''_e}{1-2N'_e-N'_s}, \tag{19}$$

und deshalb $N''_e>N'_e$. Ist ursprünglich $N''_e=N'_e$, dann verlangt die Erreichung des Gleichgewichts, dass e von einer Lösung mit kleinerem N_e-Wert zu einer Lösung mit grösserem N_e-Wert diffundieren muss. Die Erklärung ist wieder, dass die Lösung mit dem grösseren N_e-Wert den kleineren Druck besitzt.

Sind die zwei Lösungen derart verdünnt mit Bezug auf e, dass wir $1-2N'_e-N'_s=1-N'_s$ und $1-2N''_e=1$ setzen dürfen, dann ergibt sich die angenäherte Gleichung

$$\frac{N''_e}{N'_e}=\frac{1}{(1-N'_s)^{\frac{r}{2}}}. \tag{20}$$

Im Falle nicht idealer Lösungen ist die Gleichgewichtsbedingung für e

$$\frac{(N_e' f_\pm')^2}{(N_0' f_0')^r} = \frac{(N_e'' f_\pm'')^2}{(N_0'' f_0'')^r} \tag{21}$$

wo r = das partielle Molvolumen der Ionen des Elektrolyts e, dividiert durch das partielle Molvolumen des Lösungsmittels o, beide bei unendlichem Überschuss des Lösungsmittels o.

Ist die Lösung ($''$) derart verdünnt mit Bezug auf e, dass man sowohl $N_0'' = 1$ wie $f_\pm'' = 1$ setzen darf, dann ergibt sich aus (21) die angenäherte Gleichung

$$\frac{N_e'' f_\pm''}{N_e' f_\pm'} = \frac{1}{(N_0' f_0')^{\frac{r}{2}}}. \tag{22}$$

5. Die Membranpotentiale.

Mit dem Ausdruck Membranpotential bezeichnen wir den beim Gleichgewicht bestehenden elektrischen Potentialunterschied zwischen den zwei durch die Membran abgetrennten Lösungen. Die allgemeine Bedingung für das Gleichgewicht der Ionenart i ist bekanntlich $\bar{\mu}_i' = \bar{\mu}_i''$. Betrachtet man die Lösungen als ideal, so folgt

$$\mu_i^*(T) + P' v_i + RT \log N_i' + z_i F \psi' = \mu_i^*(T) + P'' v_i + RT \log N_i'' + z_i F \psi'', \tag{23}$$

wo v_i = das Molvolumen der Ionenart i von der Valenz z_i, und ψ', ψ'' die elektrischen Potentiale der Phasen ($'$) bzw. ($''$), bedeuten.

Aus (23) ergibt sich

$$z_i F(\psi' - \psi'') = RT \log \frac{N_i''}{N_i'} + (P'' - P') v_i. \tag{24}$$

Für das Gleichgewicht des Lösungsmittels o gilt

$$(P'' - P') v_0 = RT \log \frac{N_0'}{N_0''}. \tag{25}$$

Eliminiert man $P'' - P'$ aus (24) und (25), und setzt man $\frac{v_i}{v_0} = r_i$, so ergibt sich für $\psi' - \psi''$ die Gleichung

$$\psi' - \psi'' = \frac{RT}{z_i F} \log \left[\frac{N_i''}{(N_0'')^{r_i}} \Big/ \frac{N_i'}{(N_0')^{r_i}} \right]. \tag{26}$$

Dieser Ausdruck für $\psi' - \psi''$ ist nicht vollkommen thermodynamisch bestimmt, weil der Wert von v_i und deshalb von r_i, sich nicht direkt bestimmen lässt.

Sind aber die Lösungen so verdünnt, dass man die Annäherungen $N_0' = 1$, $N_0'' = 1$ machen darf, dann reduziert sich (26) auf die angenäherte Form

$$\psi' - \psi'' = \frac{RT}{z_i F} \log \frac{N_i''}{N_i'}, \tag{27}$$

und die oben besprochene Unbestimmtheit verschwindet praktisch.

Aus (26) folgt, dass der Ausdruck

$$\left[\frac{N_i''}{(N_0'')^{r_i}} \Big/ \frac{N_i'}{(N_0')^{r_i}}\right]^{\frac{1}{z_i}} \tag{28}$$

denselben Wert für alle Ionenarten besitzt, wobei man natürlich das Zeichen von z_i beachten muss.

Diese Invarianz von (28) führt zu der vollkommen thermodynamisch bestimmten Bedingung für das Umtauschgleichgewicht isopolarer Ionenarten im gedachten Falle idealer Lösungen.

Sind, wie gewöhnlich, die Lösungen nicht als ideal zu betrachten, so muss man schreiben

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + Pv_i + RT \log N_i f_i + z_i F \psi, \tag{29}$$

wo nun v_i = das partielle Molvolumen der Ionenart i bei unendlichem Überschuss des Lösungsmittels o.

In diesem Falle ergeben sich, anstatt (24) und (25), die folgenden Gleichungen

$$z_i F(\psi' - \psi'') = RT \log \frac{N_i'' f_i''}{N_i' f_i'} + (P'' - P')v_i \tag{30}$$

$$(P'' - P')v_0 = RT \log \frac{N_0' f_0'}{N_0'' f_0''}, \tag{31}$$

wo v_i und v_0 partielle Molvolumina bei unendlichem Überschuss des Lösungsmittels o bedeuten.

Eliminiert man $P'' - P'$ aus (30) und (31), und setzt man, wie früher, $\frac{v_i}{v_0} = r_i$, so ergibt sich für $\psi' - \psi''$ die Gleichung

$$\psi' - \psi'' = \frac{RT}{z_i F} \log \left[\frac{N_i'' f_i''}{(N_0'' f_0'')^{r_i}} \Big/ \frac{N_i' f_i'}{(N_0' f_0')^{r}}\right]. \tag{32}$$

Diesem allgemeinen Ausdruck für den elektrischen Potentialunterschied $\psi' - \psi''$ haftet jedoch eine doppelte thermodynamische Unbestimmtheit an. Erstens beziehen sich die Ionenaktivitäten $N_i' f_i'$, $N_i'' f_i''$ auf verschiedene Lösungen, und lassen sich deshalb nicht unabhängig von den entsprechenden ψ-Werten bestimmen, und zweitens enthält r_i

das nicht direkt bestimmbare Ionenmolvolumen v_i. Was die Gleichungen für den elektrischen Potentialunterschied überhaupt anbetrifft, so ist nur (27) vollkommen thermodynamisch bestimmt.

Die Gleichung (32) wird aber immer zu thermodynamisch bestimmten Resultaten führen, wenn man sie mit ähnlichen Gleichungen derart kombiniert, dass der Potentialunterschied $\psi' - \psi''$ sich eliminieren lässt. Es folgt z. B. aus (32), dass der Ausdruck

$$\left[\frac{N_i'' f_i''}{(N_0'' f_0'')^{r_i}} \Big/ \frac{N_i' f_i'}{(N_0' f_0')^{r_i}}\right]^{\frac{1}{z_i}} \tag{33}$$

denselben Wert für alle Ionenarten besitzt. Diese Invarianz von (33) führt zur Gleichung (5) für das Umtauschgleichgewicht isopolarer Ionen, und diese Gleichung ist, wie früher auseinandergesetzt wurde, vollkommen thermodynamisch bestimmt.

Wegen dieser und ähnlicher Fragen sei auf die Diskussion von E. A. Guggenheim verwiesen[1]).

6. Osmotischer Druck und Membrangleichgewicht.

Betrachten wir wieder einen Elektrolyt, welcher aus q_+ positiven Ionen von der Valenz z_+ und q_- negativen Ionen von der Valenz z_- besteht. Es ist nicht möglich, durch Definitionsgleichungen der folgenden Art

$$g_+ \log N_+ = \log N_+ f_+ \tag{34, 1}$$

$$g_- \log N_- = \log N_- f_-, \tag{34, 2}$$

wo f_+ und f_- Ionenaktivitätskoeffizienten bedeuten, vollkommen thermodynamisch bestimmte Funktionen g_+, g_- einzuführen, weil die entsprechenden Ionenaktivitätskoeffizienten zum Teil thermodynamisch unbestimmt sind. Es ist deshalb nicht zweckmässig den osmotischen Druckunterschied $P' - P''$ als eine Funktion von solchen Koeffizienten der einzelnen Ionen auszudrücken. Definiert man aber vermittels der Gleichung

$$g_\pm \log N_+^{q_+} N_-^{q_-} = \log N_+^{q_+} N_-^{q_-} f_\pm^{q_+ + q_-}, \tag{35}$$

wo $f_\pm$ = der mittlere Aktivitätskoeffizient der Ionen des diffusiblen Elektrolyts, den „mittleren" Koeffizienten $g_\pm$ der Ionen des diffusiblen Elektrolyts, so ist $g_\pm$ vollkommen thermodynamisch bestimmt. Nach der Gleichung (39) der früheren Abhandlung ist nun

$$P' - P'' = \frac{RT}{v_s}\left[\log (N_+'')^{q_+} (N_-'')^{q_-} (f_\pm'')^{q_+ + q_-} - \log (N_+')^{q_+} (N_-')^{q_-} (f_\pm')^{q_+ + q_-}\right], \tag{36}$$

---

[1]) E. A. Guggenheim, J. physical Chem. **33**, 842. 1929.

wo v_s = das Molvolumen des diffusiblen Elektrolyts bei unendlicher Verdünnung. Aus (35) und (36) ergibt sich dann

$$P' - P'' = \frac{RT}{v_s}\left[g''_{\pm} \log (N''_+)^{q_+} (N''_-)^{q_-} - g'_{\pm} \log (N'_+)^{q_+} (N'_-)^{q_-}\right]. \quad (37)$$

Setzt man, wie früher

$$N_+^{q_+} N_-^{q_-} = N_e^{q_+ + q_-},$$

wo N_e den mittleren Molenbruch des diffusiblen Elektrolyts bedeutet, so bekommt man schliesslich die thermodynamisch vollkommen bestimmte Gleichung

$$P' - P'' = \frac{q_+ + q_-}{v_s} RT \{g''_{\pm} \log N''_e - g'_{\pm} \log N'_e\} \cdot \quad (38)$$

Für das Lösungsmittel o gilt die analoge Gleichung

$$P' - P'' = \frac{RT}{v_0} \{g''_0 \log N''_0 - g'_0 \log N'_0\}, \quad (39)$$

wo $g_0 \log N_0 = \log N_0 f_0$. Wegen der ähnlichen Form der Gleichungen (38) und (39), dürfte man die $g_{\pm}$-Werte die „mittleren" osmotischen Koeffizienten der Ionen nennen. Um Verwechselung mit den von Bjerrum eingeführten osmotischen Koeffizienten zu vermeiden, könnte man auch die $g_{\pm}$-Werte die mittleren Aktivitätsindizien der Ionen nennen.

Eliminiert man nun $P' - P''$ aus (38) und (39) und setzt man $\frac{v_s}{v_0} = r$, so ergibt sich

$$(q_+ + q_-)(g''_{\pm} \log N''_e - g'_{\pm} \log N'_e) = r(g''_0 \log N''_0 - g'_0 \log N'_0). \quad (40)$$

Setzen wir wieder $\frac{r}{q_+ + q_-} = \varrho$, dann folgt aus (40)

$$\frac{(N'_e)^{g'_{\pm}}}{(N'_0)^{\varrho g'_0}} = \frac{(N''_e)^{g''_{\pm}}}{(N''_0)^{\varrho g''_0}}. \quad (41)$$

Gleichung (41) ist eine dritte Form der Bedingung für das Membrangleichgewicht der Ionen des diffusiblen Elektrolyten e, und ist der Gleichung (12) vollkommen äquivalent.

Betrachten wir nun den folgenden Fall

$G^{n(+)}$		H^+
H^+		Cl^-
Cl^-		
(′)	M	(″)

An der Seite (′) besteht das nichtdiffusible Kation (oder der kationische Komplex) G, mit der elektrischen Ladung $n(+)$. Die diffusiblen Ionen H^+ und Cl^- verteilen sich zwischen (′) und (″). Wir

können den Fall so auffassen, dass an der Seite (') der (vielleicht kolloidale) Elektrolyt ($G^{n(+)} + nCl^-$) besteht, und wir dem System eine gewisse Menge HCl zusetzen. Das Lösungsmittel o sei Wasser. Setzen wir

$$N'_+ = N'_H, \quad N''_+ = N''_H, \quad N'_- = N'_{Cl}, \quad N''_- = N''_{Cl},$$

dann folgt aus (37)

$$(P' - P'')v_{HCl} = RT(g''_{HCl} \log N''_H N''_{Cl} - g'_{HCl} \log N'_H\, N'_{Cl}). \quad (42)$$

Wegen der Beziehungen $nN'_G + N'_H = N'_{Cl}$ und $N''_H = N''_{Cl}$ lässt sich (42) wie folgt schreiben

$$\left.\begin{aligned}(P' - P'')v_{HCl} &= RT\{2g''_{HCl} \log N''_H - g'_{HCl} \log N'_H - g_{HCl} \log (nN'_G + N'_H)\} \\ &= RT\left\{2g''_{HCl} \log N''_H - 2g'_{HCl} \log N'_H - g'_{HCl} \log \left(1 + \frac{nN'_G}{N'_H}\right)\right\}.\end{aligned}\right\} \quad (43)$$

Es sei hier nebenbei bemerkt, dass wenn $\frac{nN'_G}{N'_H}$ gross im Vergleich mit der Einheit ist, sich (43) in der angenäherten Form

$$(P' - P'')v_s = RT\{2g''_\pm \log N''_H - g'_\pm \log N'_H - g'_\pm \log nN'_G\}$$

schreiben lässt.

Ist nN'_G genügend klein im Verhältnis mit N'_H, so ergibt sich aus (43) die angenäherte Gleichung

$$(P' - P'')v_{HCl} = RT\left(2g''_{HCl} \log N''_H - 2g'_{HCl} \log N'_H - g'_{HCl} \frac{nN'_G}{N'_H}\right). \quad (44)$$

Eine weitere Annäherung, bei genügend kleinem Wert von $\frac{nN'_G}{N'_H}$, wäre $g''_{HCl} = g'_{HCl} = g_{HCl}$, woraus folgen würde

$$(P' - P'')v_{HCl} = RT g_{HCl}\left(2 \log \frac{N''_H}{N'_H} - \frac{nN'_G}{N'_H}\right). \quad (45)$$

In diesem Fall darf man immer $\frac{nN'_G}{N'_H} = \frac{nc'_G}{c'_H}$ schreiben, wo die c-Werte molare Volumenkonzentrationen bedeuten. Führt man die Annäherung $\psi' - \psi'' = \frac{RT}{F} \log \frac{N''_H}{N'_H}$ ein, so ergibt sich für (45) die angenäherte Form

$$(P' - P'')v_{HCl} = g_{HCl}\left\{2F(\psi' - \psi'') - RT\frac{nc'_G}{c'_H}\right\}.$$

Für den osmotischen Druck $P' - P''$ hat man auch die zweite Gleichung

$$(P' - P'')v_{H_2O} = RT(g''_{H_2O} \log N''_{H_2O} - g'_{H_2O} \log N'_{H_2O}). \quad (46)$$

Es sind nun $N''_{H_2O} = 1 - N''_H - N''_{Cl} = 1 - 2\,N''_H$

und $N'_{H_2O} = 1 - N'_G - N'_H - N'_{Cl} = 1 - 2\,N'_H - (n+1)\,N'_G$,

woraus folgt

$$(P' - P'')v_{H_2O} = RT\left[g''_{H_2O}\log(1 - 2N''_H) - g'_{H_2O}\log\{1 - 2N'_H - (n+1)G'\}\right]. \quad (47)$$

Sind die Lösungen genügend verdünnt, dass man höhere Potenzen als die erste von $2\,N''_H$ und $2\,N'_H + (n+1)\,N'_G$ vernachlässigen darf, so folgt aus (47)

$$(P' - P'')\,v_{H_2O} = RT\,\{2\,g'_{H_2O}\,N'_H - 2\,g''_{H_2O}\,N''_H + (n+1)\,g'_{H_2O}\,N'_G\}. \quad (48)$$

Dividiert man (48) mit v_{H_2O}, so bekommt man auf der rechten Seite verschiedene Glieder von der Form $\frac{N_i}{v_{H_2O}}$, wo i irgendeine Ionenart bedeutet.

Nun ist

$$\frac{N_i}{v_{H_2O}} = \frac{n_i}{v_{H_2O}(n_{H_2O} + \Sigma\,n_i)} = \frac{n_i}{n_{H_2O}\,v_{H_2O}\left(1 + \frac{\Sigma\,n_i}{n_{H_2O}}\right)}, \quad (49)$$

wo die n-Werte Molzahlen bedeuten. Sind die Lösungen derart verdünnt, dass man $\frac{\Sigma\,n_i}{n_{H_2O}}$ im Vergleich mit 1 vernachlässigen darf, und setzt man $\frac{n_i}{n_{H_2O}\,v_{H_2O}} = c_i$, so lässt sich (48) wie folgt schreiben

$$(P' - P'') = RT\,\{2\,g'_{H_2O}\,c'_H - 2\,g''_{H_2O}\,c''_H + (n+1)\,g'_{H_2O}\,c'_G\}. \quad (50)$$

Bei immer grösser werdender Verdünnung, nähert sich diese Gleichung dem Grenzfall an, wo $g'_{H_2O} = g''_{H_2O} = 1$ und die c-Werte gewöhnliche molare Volumenkonzentrationen bedeuten.

Im Falle, dass c'_G genügend klein im Vergleich mit c'_H ist, darf man $g'_{H_2O} = g'_{H_2O} = g_{H_2O}$ setzen, und (50) deshalb in der Form

$$P' - P'' = RT\,g_{H_2O}\,\{2\,c'_H - 2\,c''_H + (n+1)\,c'_G\}$$

schreiben.

Bei Fällen dieser oder ähnlicher Art hat man öfters versucht, durch Messungen des Druckunterschiedes $P' - P''$ Schlüsse auf den Wert von n oder auf das Molgewicht von G zu ziehen. Verfasser hat es deshalb für nützlich gehalten, in dem oben betrachteten Fall die genauen Gleichungen und die verschiedenen Annäherungen anzugeben. Wie ersichtlich, enthalten die genauen Gleichungen für den Druckunterschied $P' - P''$ entweder die „mittleren" Aktivitätsindizien der Ionen eines diffusiblen Elektrolyten, oder die BJERRUMschen osmotischen Koeffizienten des diffusiblen Lösungsmittels.

7. Zusammenfassung.

Bei weiterer Verfolgung der genauen Thermodynamik der Membrangleichgewichte, hat Verfasser Gleichungen für die folgenden Fälle hergeleitet:

a) Umtauschgleichgewichte isopolarer Ionen; b) Einfluss eines nicht-diffusiblen Nichtelektrolyten auf die Verteilung von diffusiblen Lösungsgenossen; c) Elektrische Membrangleichgewichtspotentiale; d) Osmotischer Druck.

Es wurden neue g-Koeffizienten eingeführt, die als mittlere osmotische Koeffizienten oder als mittlere Aktivitätsindizien der Ionen eines Elektrolyten aufgefasst werden können. In der genauen Theorie spielen sie eine wichtige Rolle.

Zum Schluss ist es dem Verfasser eine angenehme Pflicht, seinem Freund Herrn E. A. Guggenheim für wertvolle Kritik bestens zu danken.

London, W. C. 1, The Sir William Ramsay Laboratories of Inorganic and Physical Chemistry, University College.

Molekülgrösse und Phasenverteilung. III.

Von

J. N. Brönsted und P. Colmant.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Kopenhagen.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 34.)

Die Ausdrücke der thermodynamischen Lösungsgesetze werden auf Grundlage der Aktivitätskoeffizienten dargestellt und auf den Fall isochemischer Stoffe ungleicher Molekülgrösse angewandt. Messungen an isochemischen Gemischen werden ausgeführt und mit der Theorie verglichen.

1. Allgemeines.

In der Theorie der nichtelektrolytischen Lösungen ist die Erklärung der thermodynamischen Eigenschaften der Mischung besonders auf der Grundlage der chemischen und elektrischen Eigenschaften der Komponenten versucht worden. Diese Behandlungsweise hat zum Verständnis des Verhaltens der Lösungen viel beigetragen. Es blieb dabei die Bedeutung der Molekülgrösse meistens unberücksichtigt. Wie in früheren Arbeiten[1]) betont, spielt aber die Molekülgrösse für die Theorie der Lösungen eine bedeutsame Rolle. Wenn man Lösungen vergleicht, die isochemische Komponenten enthalten, d. h. Stoffe, die in chemischer und elektrischer Hinsicht möglichst gleich, nur durch die Grösse der Moleküle verschieden sind, dann ist zu erwarten, dass Mischungsgesetze von besonderer Einfachheit hervortreten werden. Durch Festlegung dieser Gesetze werden dann Gesichtspunkte erhalten, die auch für die allgemeine Lösungstheorie von Bedeutung sein müssen.

Die thermodynamischen Gesetze der Gemische sind auf Grundlage einer Reihe von Funktionen ausdrückbar. Man kann z. B. das chemische Potential oder die Aktivität benutzen. Am einfachsten und klarsten ist vielleicht die Darstellung dieser Gesetze mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten. Wir wollen zuerst die Gesetze der verdünnten Lösungen auf dieser Grundlage in Kürze entwickeln.

---

[1]) Brönsted, Z. physikal. Ch. Bodenstein-Festschrift, 257. 1931. Brönsted und Warming, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 343. 1931.

Wenn x der Molenbruch der ersten Komponente K_1 und a_1 seine Aktivität bedeutet, lässt sich das HENRYsche Gesetz folgendermassen ausdrücken:

$$\left(\frac{d a_1}{d x}\right)_{x=0} = k_1, \tag{1}$$

wo k_1 eine Konstante bedeutet. Statt (1) kann man auch schreiben:

$$\left(\frac{d \ln a_1}{d \ln x}\right)_{x=0} = 1. \tag{2}$$

Führt man hier den Aktivitätskoeffizienten $f_1 = a_1/x$ ein, so ergibt sich:

$$x\left(\frac{d \ln f_1}{d x}\right)_{x=0} = 0, \tag{3}$$

wodurch das HENRYsche Gesetz mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten formuliert worden ist.

Setzen wir für ganz kleines x:

$$\ln f_1 = \alpha x^n, \tag{4}$$

woraus

$$\left(\frac{d \ln f_1}{d x}\right)_{x=0} = \alpha n x^{n-1} \tag{5}$$

und

$$x\left(\frac{d \ln f_1}{d x}\right)_{x=0} = \alpha n x^n, \tag{6}$$

so ersehen wir, dass der Exponent n positiv oder Null sein muss. Das HENRYsche Gesetz bleibt also auch in dem Fall gültig, wo der Aktivitätskoeffizient, wie es in Elektrolytlösungen der Fall ist, bei $x=0$ einen unendlich grossen Gradienten aufweist.

Mit Hilfe der GIBBS-DUHEM-Gleichung ergibt sich aus (2) für die zweite Komponente K_2:

$$\left(\frac{d \ln a_2}{d \ln (1-x)}\right)_{x=0} = 1 \tag{7}$$

als Ausdruck des RAOULTschen Gesetzes. Durch den Aktivitätskoeffizienten ausgedrückt ist dieses Gesetz folgendermassen:

$$\left(\frac{d \ln f_2}{d x}\right)_{x=0} = 0 \tag{8}$$

zu schreiben.

Für $x=0$ ist die VAN 'T HOFFsche Formulierung der Gesetze der verdünnten Lösungen mit (3) oder (8) identisch. Setzt man die Gültigkeit von (3) für endliche Werte von x voraus, so wird auch (8) in demselben Konzentrationsbereich gültig bleiben, während das VAN 'T HOFFsche Gesetz, das folgendermassen formuliert werden kann:

$$\ln f_2 = -\frac{x}{1-x} - \ln(1-x), \tag{9}$$

offenbar nur bei $x=0$ zutrifft. Das Nichtzutreffen von (9) in ver-

dünnter Lösung wird doch im allgemeinen in viel höherem Grade von der Ungültigkeit von (3) in diesem Gebiete als von der mathematischen Unstimmigkeit der Gleichungen (3) und (9) verursacht.

Die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Konzentration im allgemeinen wird von der Gleichung:

$$x\frac{d\ln f_1}{dx} + (1-x)\frac{d\ln f_2}{dx} = 0 \tag{10}$$

geregelt. Demnach ist:

$$\frac{d\ln f_1}{d\ln f_2} = -\frac{1-x}{x}. \tag{11}$$

Die einfachsten Ausdrücke der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten im ganzen Konzentrationsintervall von $x=0$ bis $x=1$ sind demnach:

$$\frac{d\ln f_1}{dx} = -\beta(1-x), \tag{12}$$

$$\frac{d\ln f_2}{dx} = \beta x, \tag{13}$$

woraus:

$$\ln f_2 = \alpha x^2, \tag{14}$$

$$\ln f_1 = \alpha(1-x)^2. \tag{15}$$

Von den beiden Gleichungen (14) und (15) folgt die eine thermodynamisch aus der anderen. Ferner findet man, dass die Form dieser Gleichungen mit den aus der VAN DER WAALSschen Molekültheorie der Mischungen im einfachsten Fall hervorgehenden Gleichungen übereinstimmt[1]).

In der Praxis findet man diese einfachen Formeln nur in gewissen Fällen anwendbar. Im allgemeinen ist es aber möglich, wenn einer der Aktivitätskoeffizienten als eine Reihe von Konzentrationspotenzen ausgedrückt worden ist, die Gleichung für die andere aufzustellen, indem aus:

$$\ln f_2 = \sum a_i x^{n_i} \tag{16}$$

die Gleichung:

$$\ln f_1 = \ln f_2 - \sum \frac{a_i}{n_i - 1}(n_i x^{n_i - 1} - 1) \tag{17}$$

abgeleitet werden kann. Mit Hilfe dieser allgemeinen Gleichungen ist z. B. Gleichung (15) aus Gleichung (14) direkt ableitbar.

Bei $x=0$ hat nur das Glied mit dem kleinsten Exponent eine Bedeutung. Setzen wir also für $x=0$:

$$\ln f_2 = \alpha x^n, \tag{17a}$$

---

[1]) VAN DER WAALS, Continuität II 50, 146. 1900. VAN LAAR, Z. physikal. Ch. 72, 723. 1910.

so ist n der kleinste in (16) vorkommende Exponent. Da aus (17a):

$$\left(\frac{d \ln f_1}{dx}\right)_{x=0} = -an(1-x)x^{n-2} \tag{17b}$$

ableitbar ist, so sehen wir, indem als empirisches Ergebnis eingeführt wird, dass $\left(\frac{d \ln f_1}{dx}\right)_{x=0}$ für Mischungen von Nichtelektrolyten einen endlichen, positiven oder negativen Wert hat, dass

$$n = 2$$

sein muss. Im Ausdruck (16) ist im Fall der Nichtelektrolyte der kleinste Wert von n immer gleich 2.

Spezielles Interesse wird an die Anwendung dieser Gleichungen auf isochemische Stoffe verschiedener Molekulargrösse geknüpft. Wir wollen Systeme betrachten, deren Komponenten einander alle so ähnlich sind, dass die Aktivitätskoeffizienten der isochemischen Stoffe allein durch die den Molekulargrössen derselben proportionalen Attraktionskräfte bestimmt werden. Wenn es sich um zwei isochemische Paare $K_1 - K_3$ und $K_2 - K_4$ handelt, aus denen die folgenden binären Gemische gebildet werden:

Gemisch	α
$K_1 - K_2$	α_{12}
$K_1 - K_4$	α_{14}
$K_3 - K_2$	α_{32}
$K_3 - K_4$	α_{34}

und wenn die beigefügten Koeffizienten die diesen Paaren entsprechenden α-Koeffizienten der Gleichungen (14) und 15) bedeuten, so ist es leicht einzusehen, dass:

$$\alpha_{34} = r\,\alpha_{32} = r\,\alpha_{14} = r^2 \alpha_{12}, \tag{18}$$

wenn das Verhältnis der Molekülgrössen in den beiden isochemischen Systemen gleich r angenommen wird.

Wenn α positiv ist, d. h. wenn die Aktivitätskoeffizienten einer Komponente grösser sind in der Mischung als in reinem Zustand, so wird ein solches Verhältnis der Komponenten bei steigender Molekülgrösse des isochemischen Individuums in verstärktem Masse hervortreten. Bei einer gewissen Molekülgrösse mögen die Werte der Aktivitätskoeffizienten solche Grössen annehmen, dass Trennung in zwei flüssige Schichten stattfindet.

Wenn Gleichung (14) gilt, ist die Bedingung der Instabilität:

$$\frac{d \ln a_2}{dx} = 2\,ax - \frac{1}{1-x} > 0 \qquad (19)$$

oder:

$$2ax(1-x) > 1. \qquad (20)$$

Damit diese Gleichung bei irgendeinem x-Wert aufgefüllt werden kann, muss $a > 2$ sein. Dies bedeutet nach (14) und (15), dass:

$$f_{1(2)} = f_{2(1)} > 7{\cdot}4,$$

wo $f_{1(2)}$ den Aktivitätskoeffizienten der ersten Komponente in der reinen zweiten bedeutet, und $f_{2(1)}$ eine entsprechende Bedeutung hat.

Trennung in zwei flüssige Schichten ist also auch bei den relativ verwandten Stoffen möglich, die den einfachen Gleichungen (14) und (15) gehorchen, wenn nur die Forderung erfüllt wird, dass die Molekülgrössen eine gewisse Grenze überschritten haben.

Die Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient eines Stoffes in reinem Zustand kleiner ist als in der Mischung, trifft wohl gewöhnlich zu in Systemen von nichtpolaren Komponenten. Sie ist doch keineswegs für solche Systeme als allgemein richtig anzunehmen. Wenn es sich um Komponenten handelt, deren Aktivitätskoeffizienten in gemischtem Zustand kleiner sind als in reinem, die also in der Mischung eine grössere Löslichkeit erweisen als die ideale, so ist auch diese Abweichung von idealen Verhältnissen, wie aus den Formeln (18) hervorgeht, in verstärktem Grade bei den grösseren isochemischen Komponenten zu erwarten.

2. Experimentelles.

Die untersuchten isochemischen Stoffe waren n-Butyl-n-valerat und n-Butylsebacat:

1. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

2. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.
   $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Als Mischungsgenossen wurden Benzol und n-Propylbromid angewandt. Die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten in diesen Gemischen geschah durch Messung des Dampfdruckes der flüchtigen Komponente. Dies ist experimentell leicht durchführbar, da der Dampfdruck der beiden Ester gegen den Dampfdruck des flüchtigen Bestandteiles beinahe vernachlässigt werden kann. Nur im Fall des Valerats, dessen Dampfdruck in reinem Zustand bei 18° 0·35 mm Hg beträgt, ist eine kleine Korrektur einzuführen.

Am Anfang des Experimentes befand sich etwa 300 cm³ des flüchtigen Bestandteiles in einem Kolben, aus welchem etwa die Hälfte der Flüssigkeit — um alle gelösten Gase zu entfernen — abdestilliert wurde. Danach wurde die Flüssigkeit in ein abgeteiltes Messrohr überdestilliert und daraus in das Mischungsgefäss, worin eine bekannte Menge des Esters sich befand. Dieses, das im Thermostat bei 18·00° gehalten wurde, war vorher durch Evakuierung mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe ganz luftfrei gemacht. Die Mischung der beiden Komponenten geschah mit Hilfe einer magnetischen Rührvorrichtung. Die Menge des überdestillierten Lösungsmittels konnte am Messrohr abgelesen werden, und die Zusammensetzung der enthaltenen Lösung konnte somit berechnet werden.

Die beschriebenen Operationen wurden durch Öffnen und Schliessen von U-förmigen Quecksilberverschlüssen eingeleitet und abgebrochen. Die notwendigen Schliffe waren mit Quecksilber gedichtet, und das ganze System zeigte sich während des ganzen Experimentes vollständig gasdicht.

Der Dampfdruck wurde an einem mit Butylsebacat gefüllten Flüssigkeitsmanometer gemessen. Da der Zutritt der Dämpfe zur Manometerflüssigkeit natürlich nicht gestattet werden konnte, war zwischen denselben ein elastisches Glasmanoskop eingesetzt, das als Nullinstrument diente. Dieses Instrument war uns von Prof. W. Mund, Louvain, überlassen worden. Die Nadel des Manoskopes wurde mit dem Mikroskop beobachtet. Bei kleinem Ausschlagen konnte das Instrument auch als direkter Druckmesser angewandt werden.

Die Genauigkeit mit dieser Anordnung war etwa 0·03 mm *Hg*.

Aus den Dampfdruckmessungen wurde für die folgenden vier Flüssigkeitspaare:

K_1		K_2
Valerat	—	Benzol
Sebacat	—	Benzol
Valerat	—	Propylbromid
Sebacat	—	Propylbromid

die Aktivitätskoeffizienten des flüchtigen Bestandteiles nach der Formel:

$$f_2 = \frac{p_2}{p_{2(2)}(1-x)}$$

berechnet, wo p_2 den Dampfdruck in der Mischung der Konzentration x und $p_{2(2)}$ den Dampfdruck der Komponente in reinem Zustand be-

deutet. Danach wurde eine Interpolationsformel für $\log f_2$ auf der Grundlage der Messungen aufgestellt und daraus mit Hilfe der Ausdrücke (16) bis (17) die entsprechende Formel für $\log f_1$ ermittelt. log bedeutet dekadische Logarithmen.

Tabelle 1. K_1 = Valerat (V). K_2 = Benzol (B).

x	$-\log f_2$
0·0920	0·00013
0·1474	0·0056
0·1537	0·0069
0·1878	0·0077
0·2409	0·0113
0·2458	0·0115
0·3614	0·0251
0·3870	0·0247
0·5202	0·0407
0·5621	0·0409
0·5691	0·0450
0·7012	0·0705
0·7030	0·0617
0·7351	0·0745
0·7873	0·0816
0·8327	0·0821
0·8905	0·0946
0·9396	0·1019

Tabelle 2. K_1 = Sebacat (S). K_2 = Benzol (B).

x	$-\log f_2$
0·1005	0·0112
0·1423	0·0208
0·1588	0·0242
0·1885	0·0332
0·2647	0·0607
0·2650	0·0565
0·2717	0·0625
0·4408	0·1208
0·4748	0·1295
0·5424	0·1567
0·5861	0·1680
0·6389	0·1878
0·6929	0·1991
0·7487	0·2189
0·8057	0·2383
0·8525	0·2525
0·8707	0·2555
0·8715	0·2561
0·8896	0·2523
0·9160	0·2816
0·9272	0·2708
0·9578	0·2742

Tabelle 3. K_1 = Valerat (V). K_2 = Propylbromid (P).

x	$-\log f_2$
0·1257	0·00028
0·2322	0·0116
0·2844	0·0097
0·3360	0·0193
0·4223	0·0172
0·4255	0·0307
0·4592	0·0334
0·5647	0·0461
0·6087	0·0501
0·7431	0·0589
0·7828	0·0673
0·7859	0·0719
0·8120	0·0689
0·8428	0·0715
0·8755	0·0727
0·8829	0·0711
0·9213	0·0779
0·9478	0·0812
0·9650	0·0819

Tabelle 4. K_1 = Sebacat (S). K_2 = Propylbromid (P).

x	$-\log f_2$
0·1908	0·0260
0·3323	0·0658
0·3836	0·0761
0·4593	0·0999
0·4697	0·1062
0·5823	0·1376
0·6110	0·1405
0·6607	0·1544
0·6801	0·1645
0·7190	0·1725
0·7395	0·1767
0·7700	0·1781
0·7811	0·1885
0·8454	0·1975
0·8480	0·1923
0·8512	0·2038
0·9195	0·2152
0·9277	0·2149
0·9563	0·2240

Tabelle 1 bis 4 enthält die experimentellen Werte des Aktivitätskoeffizienten f_2 des flüchtigen Bestandteiles. Die Daten konnten für alle die untersuchten Gemische durch eine Gleichung der Form:

$$\ln f_2 = \alpha x^2 + \beta x^{2\cdot5} + \gamma x^3 \tag{21}$$

ausgedrückt werden. Daraus ergibt sich nach (17) für die Aktivitätskoeffizienten des Esters:

$$\ln f_1 = \ln f_2 + \left(\alpha + \frac{2}{3}\beta + \frac{1}{2}\gamma\right) - 2\,\alpha x - \frac{5}{3}\beta x^{1\cdot5} - \frac{3}{2}\gamma x^2. \tag{22}$$

Die Werte der Koeffizienten α, β und γ sind für die verschiedenen Gemische in Tabelle 5 verzeichnet.

Tabelle 5.

System	α	β	γ
Valerat—Benzol	−0·2214	−0·0082	0·1206
Sebacat—Benzol	−1·816	2·473	−0·950
Valerat—Propylbromid	−0·223	0·029	0·109
Sebacat—Propylbromid	−1·312	1·565	−0·483

Die mit Hilfe dieser Koeffizienten durch (21) und (22) für runde Konzentrationen berechneten Werte der Aktivitätskoeffizienten sind in den Tabellen 6 bis 9 angeführt. Die entsprechenden Kurven samt

Tabelle 6. Valerat—Benzol.

x	$-\log f_2$	$-\log f_1$
0	0	0·1665
0·1	0·0020	0·1265
0·2	0·0080	0·0922
0·3	0·0171	0·0648
0·4	0·0285	0·0434
0·5	0·0417	0·0272
0·6	0·0559	0·0157
0·7	0·0705	0·0077
0·8	0·0846	0·0029
0·9	0·0977	0·0006
1	0·109	0

Tabelle 7. Sebacat—Benzol.

x	$-\log f_2$	$-\log f_1$
0	0	0·6430
0·1	0·0113	0·4072
0·2	0·0360	0·2642
0·3	0·0672	0·1691
0·4	0·1012	0·1052
0·5	0·1357	0·0629
0·6	0·1700	0·0352
0·7	0·2025	0·0173
0·8	0·2340	0·0068
0·9	0·2650	0·0016
1	0·2950	0

Tabelle 8.
Valerat—Propylbromid.

x	$-\log f_2$	$-\log f_1$
0	0	0·1492
0·1	0·0020	0·1098
0·2	0·0075	0·0783
0·3	0·0157	0·0537
0·4	0·0257	0·0350
0·5	0·0370	0·0211
0·6	0·0486	0·0115
0·7	0·0600	0·0054
0·8	0·0703	0·0013
0·9	0·0788	0·0003
1	0·0850	0

Tabelle 9.
Sebacat—Propylbromid.

x	$-\log f_2$	$-\log f_1$
0	0	0·5102
0·1	0·0086	0·3317
0·2	0·0273	0·2170
0·3	0·0540	0·1404
0·4	0·0824	0·0870
0·5	0·1117	0·0510
0·6	0·1400	0·0272
0·7	0·1670	0·0129
0·8	0·1911	0·0048
0·9	0·2123	0·0010
0	0·2300	0

den experimentellen Daten sind ferner in Fig. 1 bis 2 gezeigt, in denen $\log f$ als Ordinat und der Molenbruch x des Esters als Abszisse benutzt worden sind. $V(B)$ ist die Kurve des Valerates in Benzol, und eine entsprechende Bedeutung haben die analogen Bezeichnungen.

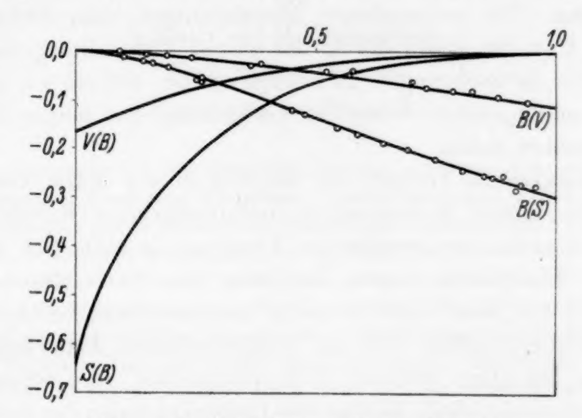


Fig. 1. $\log f$ im System Ester—Benzol.

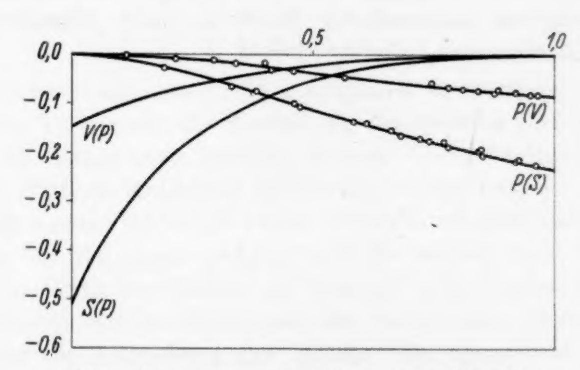


Fig. 2. $\log f$ im System Ester—Propylbromid.

Die Figuren und Tabellen erweisen, dass die Aktivitätskoeffizienten sowohl in den Benzol- wie in den Propylbromidgemischen kleiner als Eins sind. Die Komponenten werden durch eine gewisse chemische Affinität in der Mischung zurückgehalten. Die Abweichungen von idealen Lösungen sind in Übereinstimmung mit den obigen theoretischen Betrachtungen in den Sebacatlösungen bedeutend grösser als in den Valeratlösungen. Das Verhältnis von $\log f_S$ und $\log f_V$, die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Sebacat

bzw. Valerat ist im ganzen Konzentrationsintervall von 2 nicht weit entfernt, und dasselbe ist für die flüchtigen Komponenten in Sebacat- bzw. Valeratlösung der Fall. Dies ist mit dem Verhältnis 2:1 der Molekülgrössen der beiden isochemischen Komponenten in Übereinstimmung. Die vorhandenen Abweichungen vom einfachen Verhältnis sind an der Hand der in der ersten Abhandlung dieser Reihe vorgeführten Betrachtungen zu interpretieren, auf die wir jedoch erst in einer nachfolgenden Arbeit, in Verbindung mit neuen Messungen, weiter eingehen sollen.

Der senkrechte Verlauf der Kurven in der Nähe von den der betreffenden reinen Komponenten entsprechenden Konzentrationen bringt die Gesetze der verdünnten Lösungen in einfacher Weise zum Ausdruck. Die relativ starke Änderung der Aktivitätskoeffizienten der Ester in der Nähe von $x=0$, die besonders vom Sebacat erwiesen wird, ist wahrscheinlich mit der relativ starken Änderung des Mediums, die bei einer gewissen x-Konzentration vom grossen Estermolekül verursacht wird. Es legt den Gedanken nahe, der durch andere Resultate gestützt wird, dass auch für die Eigenschaften des Mediums die Molekülgrösse isochemischer Stoffe in nicht idealen Gemischen von grosser Bedeutung sind.

Direkte Methode zur Bestimmung der Kondensationswärme.

I. Versuche mit nicht intensiv getrockneten Flüssigkeiten.

Von

A. Smits und D. Cannegieter.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 34.)

In Zusammenhang mit den Betrachtungen des einen von uns, welche zeigen, dass wenn intensive Trocknung die inneren Umsetzungen genügend verzögert, die Kondensationswärme durch intensive Trocknung eine Änderung erfahren wird, wird ein geeignetes Calorimeter konstruiert, um die Kondensationswärme mit Genauigkeit messen zu können. Hierbei wurde eine automatisch arbeitende Einrichtung angewandt, welche ermöglicht, stets einen konstanten Temperaturunterschied zwischen dem Calorimeter und dem umgebenden Petroleummantel aufrechtzuerhalten, so dass die Strahlung konstant bleibt. In dieser ersten Abhandlung ist gezeigt, auf welche Weise die Versuche ausgeführt wurden und welche Resultate mit einigen, in gewöhnlichem Sinne, getrockneten Flüssigkeiten erhalten wurden.

Die Resultate mit intensiv getrockneten Flüssigkeiten werden in einer folgenden Abhandlung mitgeteilt.

I. Einleitung.

Wie einer von uns schon früher zeigte, ist zu erwarten, dass, wenn die intensive Trocknung die Einstellung des inneren Gleichgewichtes verzögert, die Möglichkeit besteht, dass bei Geschwindigkeitserscheinungen ein Einfluss intensiver Trocknung zutage tritt[1]).

Deshalb werden schon seit vielen Jahren in unserem Laboratorium sogenannte Ventilapparate gebaut, mittels welcher man nach einer schnellen partiellen Destillation der intensiv getrockneten Flüssigkeit den Dampfdruck des Destillats sowie des Restes rasch messen kann[2]). Solange aber die Einstellung des inneren Gleichgewichtes nicht dermassen verzögert worden ist, dass sie mehr Zeit erfordert als der Temperaturausgleich, solange ist es natürlich nicht möglich, auf diese Weise einen Nachweis der Komplexität zu erhalten.

Weil es nun bei diesen Destillationsversuchen unter den günstigsten Umständen doch immer noch ein paar Minuten dauert, bis sich Temperaturgleichgewicht eingestellt hat, war es erwünscht, auch noch nach einer anderen Methode zu suchen, welche uns instand setzt, gestörte Zustände kurzer Lebensdauer zu fassen. —

---

[1]) J. chem. Soc. London **1928**, 2399. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **155**, 143. 1931.

Es wurde schon 1928[1]) darauf hingewiesen, dass die Bestimmung der Kondensations- bzw. Verdampfungswärme wohl die schönste Methode ist, um eine Störung des inneren Gleichgewichtes, auch wenn sie ziemlich schnell wieder verschwindet, festzustellen. Eine eventuelle Änderung der Dampfzusammensetzung, z. B. als Folge einer Störung des inneren Gleichgewichtes einer schnell verdampfenden Flüssigkeit, wird sich nämlich durch Bestimmung der Kondensationswärme bei verschiedenen Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeiten verraten. Der günstige Umstand bei diesen Untersuchungen liegt darin, dass die gestörte Zusammensetzung des Dampfes nicht länger zu bestehen braucht als die Zeit, welche der Dampf nötig hat, um den Weg von dem Verdampfungsgefäss bis zu dem Kondensationsrohr in dem Calorimeter zurückzulegen, und diese Zeit kann gewiss auf etwa 1 Sekunde reduziert werden.

Um nach diesem Prinzip genaue Untersuchungen ausführen zu können, wurde ein Apparat konstruiert, um mit derselben Flüssigkeitsmenge wiederholt die Kondensationswärme zu messen, während sie dem Prozess der intensiven Trocknung unterworfen bleibt. Für die Kontrolle der Methode war es natürlich unbedingt notwendig, in einem derartigen Apparat auf vollkommen gleiche Weise auch von der nicht intensiv getrockneten Flüssigkeit die Kondensationswärme zu bestimmen. Ausserdem musste ein Calorimeter konstruiert werden, welcher für diesen speziellen Zweck genaue Resultate versprach.

In dieser ersten Abhandlung werden die Versuche mit nicht intensiv getrockneten Flüssigkeiten mitgeteilt.

II. Der Kondensationsapparat.

In Fig. 1 ist eine Zeichnung des Kondensationsapparates gegeben; bei seiner Konstruktion sind ungefettete fein geschliffene Glasventile benutzt, die sich in der Technik der intensiven Trocknung in diesem Laboratorium als besonders zweckmässig erwiesen haben.

Nachdem der Apparat mittels Kaliumbichromat und Salpetersäure gereinigt war, wurde Wasserdampf von 100° durchgeblasen, wonach er in einem getrockneten Sauerstoffstrom getrocknet wurde. Darauf wurde er hoch evakuiert und auf Dichtigkeit geprüft. Wieder mit getrocknetem Sauerstoff gefüllt, wurde er bei *E* an das Vorratsgefäss angeschmolzen, hoch evakuiert und danach bei *A* von der Pumpe abgeschmolzen. Mittels eines elektromagnetischen Brechers *L* wurde dann das Diaphragma *M* durchgestossen, ein Teil der Flüssigkeit aus dem Vorratsgefäss *K*

[1]) Smits, J. chem. Soc. London **1928**, 2403.

in das kleinere Gefäss *C* hinüberdestilliert und schliesslich die Kapillare *B* abgeschmolzen. Bei diesen Manipulationen war natürlich das fein geschliffene gläserne Ventil *D*[1]) mittels eines Elektromagneten gehoben. Das Kondensationsrohr *F* mit eingeschmolzenem engen Röhrchen *G* ist mit einer Teilung versehen und wird vor dem Versuch in das Calorimeter eingesenkt, während in das Röhrchen *G* ein Thermoelement gebracht wird, um die Temperatur des durch das Rohr *H* strömenden Dampfes zu messen. Um einer Kondensation des Dampfes oberhalb des Calorimeters vorzubeugen, ist um *H* eine Erwärmungsmanschette angebracht.

Das geteilte Stück des Rohres *F* war vorher mit Quecksilber kalibriert, um nach jedem Versuch das Volumen der kondensierten Flüssigkeit messen zu können. Für die verschiedene Krümmung der Menisken wurde unter Benutzung der Tabelle von J. Palacios[2]) eine Korrektion angebracht.

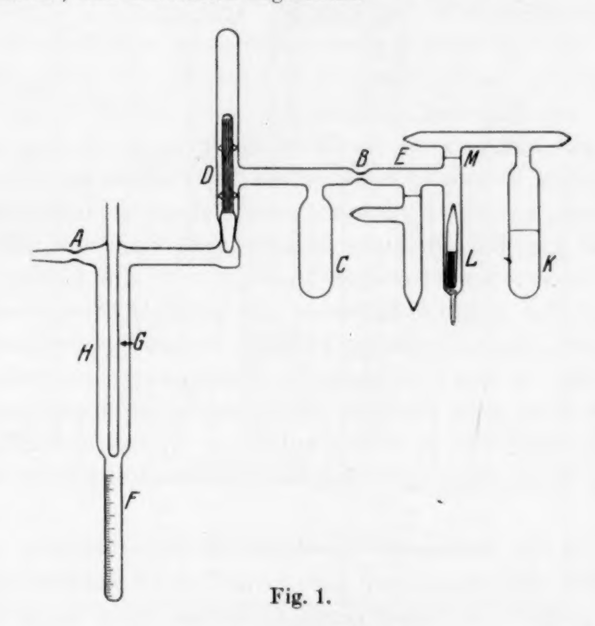


Fig. 1.

III. Das Calorimeter.

1. Allgemeines.

Unser Calorimeter weicht von anderen Calorimetern in einigen Punkten ab[3]). Nennen wir die Temperatursteigerung des Calorimeters pro Minute, wenn darin kein exothermer Prozess (wie die Kondensation

[1]) Siehe z. B. Z. physikal. Ch. (A) **155**, 147. 1931. [2]) J. Palacios, Physikal. Z. **24**, 151. 1923. [3]) Siehe Abhandlung Cohen und Moesveld, Z. physikal. Ch. **95**, 305. 1920. W. A. Roth und C. Eymann, Z. physikal. Ch. **143**, 341. 1929. Moesveld, Diss. Utrecht 1921.

des Dampfes im Rohr *F* oder elektrische Erwärmung bei Bestimmung des Wasserwertes) stattfindet, einfachheitshalber „Strahlung“, dann können wir diese Strahlung in die folgenden vier Grössen spalten.

a) Die Rührwärme, welche unter III, 6 näher besprochen werden wird.

b) Der Wärmestrom vom Zimmer nach dem Calorimetergefäss.

c) Der Wärmestrom von der Erwärmungsmanschette nach dem Calorimetergefäss.

d) Der Wärmestrom vom Calorimeter nach dem umgebenden Petroleummantel (siehe Fig. 2c).

a, b und c geben eine positive Strahlung, während wir d negativ machen können durch niedrigere Temperatur des Petroleummantels. Wenn alle vier Faktoren konstant sind, wird auch die totale Strahlung konstant sein und weil wir d willkürlich regulieren können, ist es möglich, die totale Strahlung Null zu machen. Dabei wird die Grösse a konstant sein, wenn man mit konstanter Rührgeschwindigkeit arbeitet. Die Grösse b ist bei sehr guter Isolation sehr klein und wird bei konstanter Zimmertemperatur auch konstant sein. Die Grösse c ist konstant, weil der Erwärmungsstrom von einer Akkumulatorenbatterie geliefert wird, deren Spannung während einiger Stunden konstant ist. Sie wird aber bei den verschiedenen Versuchsreihen verschieden sein. Die Grösse d ist auch konstant dank unserer automatischen Einrichtung (siehe unter III, 5), durch welche die Temperaturdifferenz zwischen dem Calorimeter und dem Petroleummantel konstant gehalten wird.

Weil es bei Gebrauch verschiedener Apparate und selbst bei wiederholten Bestimmungen mit demselben Kondensationsapparat nicht gut möglich ist, immer genau denselben Strom durch die Erwärmungsmanschette zu führen, hat der unter c genannte Strahlungsfaktor bei verschiedenen Bestimmungen nicht denselben Wert. Um adiabatisch zu arbeiten, wäre es also förderlich, für jeden Versuch die Temperaturdifferenz zwischen Calorimeter und Mantel so einzustellen, dass die algebraische Summe der vier Strahlungsfaktoren Null wird. Weil dieses sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, haben wir von adiabatischem Arbeiten abgesehen. Es wurde immer mit einer kleinen positiven Strahlung zwischen 0·003° und 0·007° pro Minute gearbeitet. Unsere Einrichtung arbeitete also als „Radiostat“ und die Genauigkeit der Messungen war sehr befriedigend.

2. Einrichtung.

Das Calorimeter ist in Durchschnitt in Fig. 2 gegeben. *A* ist das Calorimetergefäss, das von vier Mänteln umgeben ist. Der erste *B* ist ein Luftmantel, der zweite *C* ein Petroleummantel, der dritte *D*

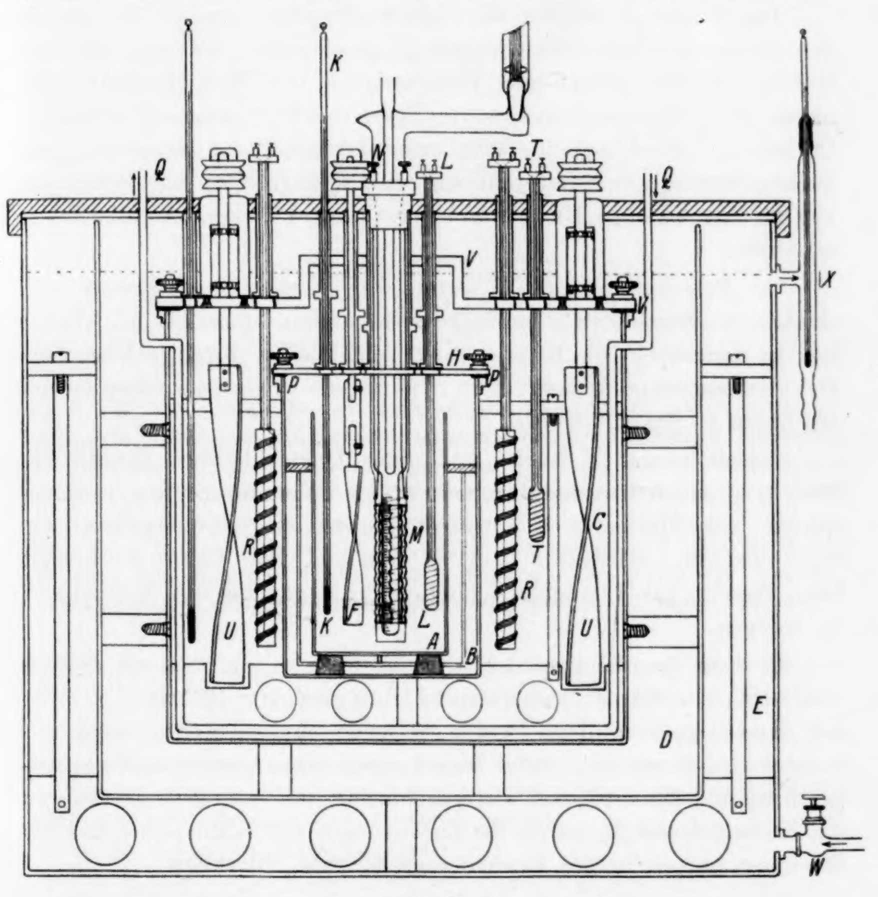


Fig. 2.

wieder ein Luftmantel und der vierte *E* ist ein Wassermantel. In dem Calorimetergefäss *A*, aus Nickel angefertigt, befindet sich ein Rührer *F* aus Nickel. Die Achse ist über ein isolierendes Zwischenstück von Ebonit mit zwei Kugellager durch den Deckel *H* hindurchgeführt.

Weiter befindet sich in dem Calorimetergefäss noch ein Thermometer *K* (siehe unter III, 7), ein Widerstandsthermometer *L* (siehe unter

III, 5) und die Erwärmungsspirale *M* (in welche das Kondensationsrohr des Kondensationsapparates passt) zur Bestimmung des Wasserwertes. Diese besteht aus Manganindraht mit Stromzuführungen aus Golddraht.

Das Gefäss *B* welches das Calorimetergefäss umgibt, ist mittels des aufgeschraubten Nickeldeckels *H* geschlossen, der von den vier Röhren für das gewöhnliche Thermometer, das Widerstandsthermometer, den Rührer und die Erwärmungsspirale durchsetzt ist. Zwischen Deckel und Gefäss liegt eine Art Gummidichtung *P*, die wir nach langem Suchen befriedigend undurchlässig und unangreifbar für Petroleum von der Firma Poppe, Rubber and Tyre Comp.-Twickenham, Middlesex, erhielten.

Im Petroleummantel *C* waren drei Erwärmungselemente von elektrischen Strahlöfen *R* montiert (siehe näheres unter III, 5). Weiter war in demselben ein Kupferrohr *Q* angebracht, durch welches eine Zirkulationspumpe Wasser trieb, das aussen in einem grossen Gefäss auf gegen 0° gekühlt wurde.

Mittels zweier T-Stücke und eines Quetschhahnes konnte das Rohr *Q* ausgeschaltet und durch ein in den Tubus für die Erwärmungsspirale einzuführendes U-förmiges Kupferrohr vorübergehend ersetzt werden. Hierdurch war es möglich, das Calorimetergefäss beim Beginn des Versuches schnell auf die gewünschte Temperatur zu bringen.

In dem Petroleummantel befinden sich weiter noch ein Widerstandsthermometer *T* (siehe unter III, 5) und vier Rührer *U*, welche mit Kugellagern in dem Deckel befestigt sind. Dieser Petroleummantel wird durch einen unter Zwischenlage einer Gummidichtung aufgeschraubten Ebonitdeckel *V* abgeschlossen, der natürlich die Röhren des Nickelgefässes *B*, ferner die Zuführungen der Kühlspirale und die Stromanschlüsse für die Erwärmungselemente, durchliess.

Das äussere Gefäss *E*, der Wassermantel, wird durch Leitungswasser durchströmt, dessen Austrittstemperatur gemessen werden kann. Es ist durch einen hölzernen Deckel geschlossen, der innen schwer mit Blei verkleidet ist, das gleichzeitig zur Kompensation des Auftriebes der eingetauchten Gefässe dient.

Dieses Calorimeter ist nach unseren Angaben von dem Chef-Meister-Instrumentenmacher dieses Laboratoriums, J. Pater, in vorzüglicher Weise angefertigt.

3. Die elektrische Schaltung.

Die elektrische Schaltung, in Fig. 3 schematisch angegeben, wird zu verschiedenen Zwecken benutzt.

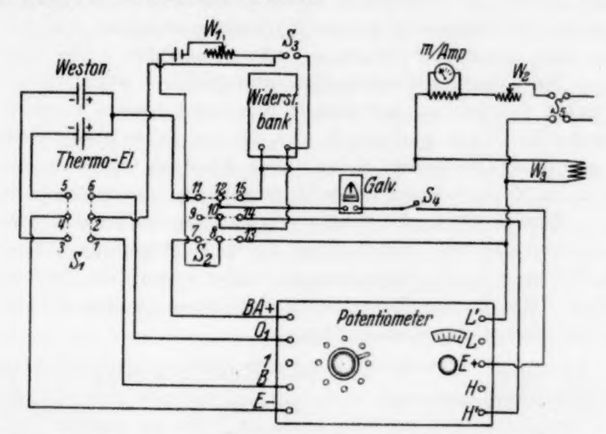


Fig. 3. W_1 = Rheostat; W_2 = Widerstand zum Regulieren des Erwärmungsstromes; W_3 = Erwärmungswiderstand im Calorimeter; S_1 = Zweipoliger Umschalter; S_2 = Dreipoliger Umschalter; S_3 = Einpoliger Schalter; S_4 = Kontaktschlüssel; S_5 = Doppelter Schalter zum Einschalten des Erwärmungsstromes im Calorimeter; *m/Amp* = Normal-Millivolt und Amperemeter mit dazu gehörenden Shunt von Hartmann & Braun. Type W 1041, Nr. 483733 Potentiometer: Leeds & Northrupp „Students Potentiometer" 213425. *Galv.* = Galvanometer; gehört zum Potentiometer. *Widerst. Bank* = Widerstandsbank von Hartmann & Braun, Nr. 9487.

a) Zur Bestimmung der Temperatur des Dampfes, welcher zu Flüssigkeit kondensiert wird.

Diese wird mittels zweier hintereinander geschalteter Thermoelemente von Kupfer—Konstantan gemessen, deren warme Lötstelle sich im Innenröhrchen *G* des Kondensationsapparates (siehe Fig. 1) befanden, während die kalten auf 0° C gehalten wurden. Zu deren Eichung wurde benutzt:

1. Der ternäre Umwandlungspunkt[1])

$$Na_2SO_4 \cdot 10\,\text{aq} + NaNO_3 \rightarrow Na_2SO_4 \cdot NaNO_3 + 10\,H_2O,\ 13{\cdot}15^\circ\,\text{C}\ ^{1)}$$

ergab 1·02 Millivolt.

2. Der ternäre Umwandlungspunkt

$$Na_2SO_4 \cdot 10\,\text{aq} + NaCl \rightarrow Na_2SO_4 \cdot NaCl + 10\,H_2O,\ 17{\cdot}88^\circ\ \text{C}\ ^{1)}$$

ergab 1·40 Millivolt.

---

1) Redlich und Löffler, Z. Elektrochem. **36**, 706. 1930. Es ist besser, in diesem Falle nicht vom Umwandlungspunkte, sondern vom Transformationspunkte zu sprechen, weil beim Umwandlungspunkte keine Änderung in der Zusammensetzung des Stoffes auftritt.

3. Der binäre Umwandlungspunkt

$$Na_2SO_4 \cdot 10\,\text{aq} \rightarrow Na_2SO_4 + 10\,H_2O,\ 32{\cdot}38^\circ\,\text{C}$$

ergab 2·59 Millivolt.

Aus einer graphischen Darstellung dieser Punkte konnte bei jeder gemessenen EMK die zugehörige Temperatur bis auf 0·1° genau abgelesen werden.

Die Messung wurde auf folgende Weise ausgeführt. Das Potentiometer wurde auf den Wert unseres Weston-Elementes (EMK = 1·0191 Volt) eingestellt. Sodann wurde der Schalter S_1 nach vorn (*1* mit *2* und *3* mit *4* verbunden) und S_2 nach links gedrückt (*7* mit *8*, *9* mit *10* und *11* mit *12* verbunden), während die Schalter S_3 und S_5 ausgeschaltet blieben. Der Rheostat wurde nun so lange beireguliert, bis beim Niederdrücken des Schlüssels S_4 das Galvanometer keinen Ausschlag zeigte. Darauf wurde der Schalter S_1 nach hinten gedrückt (*2* mit *6* und *4* mit *5* verbunden) und das Potentiometer wieder so eingestellt, bis beim Niederdrücken des Schlüssels S_4 das Galvanometer wieder keinen Ausschlag zeigte. Aus der gemessenen EMK konnte dann mittels der obengenannten graphischen Darstellung die Temperatur abgelesen werden.

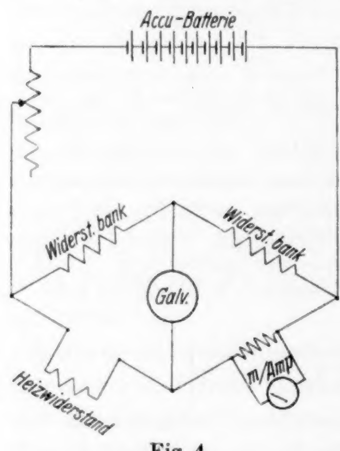


Fig. 4.

b) Zur Bestimmung des Wasserwertes des Calorimeters.

Der Wasserwert des Calorimeters wurde aus der Beziehung $W = \frac{i^2 r t}{0{\cdot}4184 \cdot \Delta t}$ berechnet.

Während die Grösse i auf einem Milliamperemeter abgelesen wurde, konnte der Widerstand r in gewöhnlicher Weise auf 0·01 Ohm genau bestimmt werden, das ist bei einer Grösse von etwa 40 Ohm ein Fehler von höchstens 0·25‰. Um zu untersuchen, ob der Widerstand der Erwärmungsspirale unabhängig von der Stromstärke des durchfliessenden Stromes war, wurde die Schaltung von Fig. 4 angewandt mit folgendem Resultat:

i in Ampere	0·005	0·1	0·2	0·5
Widerstand der Erwärmungsspirale	40·68	40·65	40·67	40·64

4. Bestimmung der Größe *it*.

Die Dauer des Erwärmungsstromes i wurde mittels einer Stoppuhr gemessen. Durch ein Silber-Coulometer im Erwärmungskreis konnte das Produkt $i \cdot t$ kontrolliert werden. Die Resultate dieser Kontrollmessungen sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Gramm abgeschiedenes Silber in 10 Min.	i ber. in Ampere	i abgelesen in Ampere	Differenz in %
333·3	0·4969	0·4974	+0·10
344·6	0·5137	0·5142	+0·10
343·6	0·5122	0·5130	+0·16

5. Automatisch arbeitende Einrichtung für konstante Wärmestrahlung „Radiostat".

Wie schon oben mitgeteilt, dient diese Einrichtung dazu, um einen konstanten Temperaturunterschied zwischen dem Calorimeter und dem Petroleummantel aufrechtzuerhalten, so dass die Strahlung konstant bleibt. Die Schaltung womit dieses erreicht wurde, stimmt im Prinzip mit der von SMITS und GERDING[1]) und von SMITS und FR. MACGILLAVRY[2]) beschriebenen Einrichtung für exakte automatische Temperaturregulierung überein. In dem Calorimeter und in dem Petroleummantel befinden sich Widerstandsthermometer (siehe Fig. 2, K und T) von etwa 60 Ohm, die mit zwei Konstantan-Widerständen von etwa 100 Ohm, und einem Platindraht mit Schleifkontakt als WHEATSTONEsche Brücke geschaltet sind. Das Licht einer Lampe wird durch eine Linse auf den Spiegel eines Galvanometers geworfen und das von diesem Spiegel reflektierte Licht trifft eine photoelektrische Zelle. Deren Strom betätigt über einen Verstärkungsapparat ein Vakuumrelais, wodurch der Erwärmungsstrom im Petroleummantel eingeschaltet wird. — Für die Besonderheiten des Verstärkungsapparates, sowie für die benutzten Vakuumrelais sei auf die obengenannten Abhandlungen hingewiesen.

Die Einrichtung arbeitete so vorzüglich, dass diese gewünschte Temperaturdifferenz auf weniger als 0·01° konstant gehalten werden konnte. Um zu untersuchen, welchen Einfluss diese Temperaturdifferenz auf die Wärmestrahlung hat, wurden die folgenden Messungen ausgeführt.

Bei verschiedenen Temperaturdifferenzen zwischen Calorimeter und Petroleummantel wurde die Strahlung pro Minute bestimmt und hieraus die Strahlungsdifferenz für eine Temperaturdifferenz von 1° C berechnet. Zwei Versuchsreihen gaben folgendes Resultat:

Mittlere Temp. des Calorimeters	Mittlere Temp. des Petroleummantels	Temperaturdifferenz	Temperatursteigerung des Calorimeters pro Minute
11·615	8·540	3·075	0·0090
11·775	9·708	2·067	0·0138

Aus diesen Zahlen folgt, dass durch eine Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Calorimeter und Petroleummantel von 1° eine Änderung in der Strahlung des Calorimeters von 0·0048° C auftritt. Weil nun bei unseren Versuchen in der genannten Temperaturdifferenz höchstens Schwankungen von 0·01° C auftreten können, werden die Schwankungen in der Strahlung höchstens 0·00005° C pro Minute betragen, was natürlich vernachlässigt werden kann.

6. Das Rühren.

Es stellte sich heraus, dass die Rührgeschwindigkeit von grossem Einfluss auf die Strahlung war. Bei derselben Temperaturdifferenz zwischen Calorimeter und Petroleummantel war die Strahlung als Funktion der Rührgeschwindigkeit folgende:

---

[1]) SMITS und GERDING, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 231. 1932. [2]) SMITS und FR. MACGILLAVRY, Z. physikal. Ch. (A) **166**, 97. 1933.

Umdrehungen pro Sekunde	15·2	14·3	11·4	6·8
Strahlung °C pro Minute	0·0185	0·0140	0·0085	0·0040

Auf Grund dieser Zahlen gaben wir uns viel Mühe, eine konstante Rührgeschwindigkeit zu erhalten. Die Rührer, welche jeder für sich zwei Kugellager enthielten, wurden von einem Drehstrommotor getrieben, dessen Tourenzahl natürlich unabhängig von den Schwankungen in der Netzspannung war. Mittels Transmission und ledernen Schnuren arbeiteten die Rührer mit einer Geschwindigkeit von 900 Touren pro Minute. Dann und wann wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit mit einem Tourenzähler kontrolliert und wirklich sehr gut konstant gefunden.

7. Das Calorimeter-Thermometer.

Die Temperatur des Calorimeters wurde mittels eines Roberteau-Thermometers, welches in 0·01° geteilt war, bestimmt, das durch eine Schwachstromlampe beleuchtet und mit einem Ablesefernrohr abgelesen, 0·001° C leicht zu schätzen erlaubte. Gegen das Steckenbleiben des Quecksilberdrahtes wurde vor jeder Ablesung 10 Sekunden lang gegen das Thermometer geklopft.

IV. Die Ausführung der Messungen.

Um die Messungen zu beginnen, wird das kupferne U-Rohr in die Kaltwasserleitung eingeschaltet (siehe unter III, 2, *Q*) und durch den Tubus, welcher eigentlich für das Kondensationsrohr des Kondensationsapparates bestimmt ist, eingeführt und die Rührer in Wirkung gesetzt. Ist nun das Calorimeter genügend abgekühlt, so wird das U-Rohr ausgeschaltet und das kalte Wasser mittels der Röhrenleitung durch den Petroleummantel gepumpt (siehe Fig. 2, *Q*). Nun erst wird in den obengenannten Tubus die Erwärmungsspirale eingeführt, welche für die Bestimmung des Wasserwertes notwendig ist (siehe Fig. 2, *M*). Nachdem alle Flüssigkeit, welche sich in dem Kondensationsapparat befindet, in das Gefäss *C* (siehe Fig. 1) hinüberdestilliert worden ist, wird auch das Rohr *F H* des Kondensationsapparates in den obengenannten Tubus eingeführt. Sodann wird das Gefäss *C* in ein Eisbad gestellt und die Erwärmungsmanschette des Rohres *H* mit einer Akkumulatorenbatterie verbunden. Ist die Temperatur des Petroleummantels so weit gesunken, dass der gewünschte Temperaturunterschied zwischen Calorimeter und Mantel erreicht ist, so wird der Strahlungsregulator eingeschaltet, so dass dieser Unterschied aufrechterhalten bleibt. Vor den Erwärmungselementen in dem Petroleummantel ist ein regulierbarer Widerstand geschaltet, womit der Erwärmungsstrom so reguliert werden kann, dass der Strom ungefähr gleich lange ein- und ausgeschaltet ist. Nachdem das Calorimeter zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes, $^1/_2$ Stunde sich selbst überlassen ist, wird mit der Messung angefangen.

1. Bestimmung des Wasserwertes.

Allererst wird der Wasserwert bestimmt. Während 12 Minuten (diese Zeit stellte sich als vollkommen genügend heraus) wurde jede Minute die Temperatur abgelesen und in einer Kurve als Funktion der Zeit eingetragen. Auf die Zeit $t = 12{\cdot}5$ wurde der Strom für die elektrische Erwärmungsspirale (Fig. 2, *M*) eingeschaltet. — Die Erwärmung dauerte 8 Minuten und der Strom blieb vollkommen konstant. Bei $t = 20{\cdot}5$ wurde der Strom ausgeschaltet und bis zu $t = 69$ (dieses stellte sich als genügend heraus) wieder der Gang beobachtet und graphisch aufgetragen. (Es sei noch daran erinnert, dass vor und nach der Erwärmung der Widerstand der Erwärmungsspirale gemessen wurde.) Die erhaltenen Temperatur-Zeit-Linien wurden nun bis zu $t = 16{\cdot}5$ extrapoliert und so die durch die elektrische Erwärmung erhaltene Temperatursteigung abgelesen. Der so ermittelte Wasserwert nahm von Versuchsreihe zu Versuchsreihe ein wenig ab, weil beim Herausnehmen des kupfernen U-Rohres, sowie des Rohres des Kondensationsapparates und der Erwärmungsspirale jedesmal eine kleine Menge Petroleum aus dem Calorimeter mit weggenommen wurde. Er wurde darum jedesmal zwischen zwei Kondensationsversuchen bestimmt und graphisch dargestellt. Die erhaltenen Punkte lieferten eine gerade Linie, so dass der zu dem Kondensationsversuch gehörige Wasserwert mit grosser Genauigkeit zu finden war. Bei unseren ersten Versuchen, als wir noch nicht über das richtige Material verfügten, kam es oft vor, dass die Packung undicht wurde, was sich dann durch einen abnormen Wasserwert sofort verriet.

2. Bestimmung der Kondensationswärme.

Nachdem auf diese Weise der Wasserwert bestimmt war, wurde um zur Messung der Kondensationswärme überzugehen, das Ventil gehoben. Bei $t = 70$ wurde ein Gefäss mit heissem Wasser um das Gefäss *C* gestellt mit dem Erfolg, dass Flüssigkeit aus *C* verdampfte und der Dampf in *F* kondensierte. Die Geschwindigkeit der Destillation liess sich dabei natürlich innerhalb gewisser Grenzen willkürlich regulieren durch Änderung der Temperatur des Wasserbades um *C*. Während der Destillation wird auf die unter III, 3a angegebene Weise die Temperatur des durch *H* strömenden Dampfes gemessen. Bei $t = 76$ (oder später wenn die Destillationsgeschwindigkeit klein war) wurde um das Gefäss *C* ein anderes Bad mit Wasser von etwa 15° C gestellt und durch Unterbrechung des Elektromagnetstromes das Ventil fallen

gelassen, so dass die Kondensation plötzlich beendet wurde. Bis zu der Zeit $t = 130$ wurde nun wieder der Gang beobachtet und graphisch dargestellt. Aus den Temperatur-Zeit-Linien vor und nach der Kondensation konnte dann durch Extrapolation bis $t = 73$ die durch die Kondensation verursachte Temperatursteigung gefunden werden.

Zur Bestimmung der Quantität der kondensierten Flüssigkeit, wurde das Kondensationsrohr F aus dem Calorimeter herausgenommen und in ein Gefäss mit Wasser von 11° bis 12° eingeführt, wonach mittels eines Ablesefernrohres der Stand der Flüssigkeitsoberfläche in dem geteilten Rohr F abgelesen wurde. Aus der Eichtabelle des Rohres F und aus der Temperatur-Dichte-Linie der Flüssigkeit, konnte dann das Gewicht der kondensierten Flüssigkeit gefunden werden. Die Kondensationswärme wurde dann mittels der Formel

$$Q_{\text{lat}} = \frac{W \cdot \Delta T}{G} - (T_d - T_c) C_v$$

berechnet, worin

Q_{lat} = Kondensationswärme bei der Temperatur des Calorimeters,
W = Wasserwert des Calorimeters,
ΔT = Temperaturerhöhung des Calorimeters durch die Kondensation,
G = Gewicht der kondensierten Flüssigkeit,
T_d = Temperatur des Dampfes eben vor der Kondensation,
T_c = Temperatur des Calorimeters,
C_v = spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Volumen ist.

Es muss hier auf eine Eigentümlichkeit hingewiesen werden, welche auch von anderen Forschern beobachtet worden ist[1]). Nach der elektrischen Erwärmung (und wie wir auch nach der Kondensation fanden) ist die Temperatursteigerung pro Minute während der ersten Minuten kleiner als später. Sie nimmt regelmässig zu, bis endlich ein konstanter Wert erreicht ist. Auf der Temperatur-Zeit-Kurve liegen also die ersten Punkte nach einer Erwärmung des Calorimeters immer oberhalb der Geraden, welche die folgenden Punkte verbindet. Man muss daher ziemlich lange Zeit die Temperatur beobachten, um mit Sicherheit die Gerade zu ziehen und also die exakte Extrapolation ausführen zu können.

Beispiel einer Bestimmung des Wasserwertes des Calorimeters und der Kondensationswärme von Benzol.

---

[1]) Siehe z. B. Diss. L. W. J. Holleman, S. 22 und 23. Leiden 1932.

Tabelle 1.

Zeit	Temp. Calorimeter	Bemerkungen
0′	3·792	
1′	3·796	
2′	3·800	
3′	3·802	
4′	3·805	
5′	3·808	
6′	3·811	
7′	3·814	
8′	3·817	
9′	3·820	
10′	3·824	
11′	3·827	
12′	3·830	
12′ 30″		Elektr. Erwärmung eingeschaltet i = 80·35 Skalenteile = 0·40175 Amp. r = 41·85 Ohm
20′ 30″		t = 480 Sek.
26′	5·023	
28′	5·030	
30′	5·032	
32′	5·037	
35′	5·043	
38′	5·050	
41′	5·057	
43′	5·063	
45′	5·068	
48′	5·075	
50′	5·080	
52′	5·085	
55′	5·093	
57′	5·100	
60′	5·106	
63′	5·114	

Zeit	Temp. Calorimeter	Bemerkungen	
65′	5·118		
67′	5·125		
69′	5·130		
70′		Anfang der Kondensation. Temperatur, Wasser 61°	
		EMK Thermoelektrode mV	Temperatur des Dampfes °C
71′		2·20	27·7
72′		2·28	28·8
73′		2·36	29·7
74′		2·37	29·8
75′		2·38	29·9
76′		Ende der Kondensation.	
77′	5·970		
81′	6·040		
83′	6·046		
85′	6·050		
88′	6·055		
90′	6·060		
92′	6·063		
95′	6·070		
97′	6·074		
101′	6·083		
103′	6·090		
105′	6·092		
107′	6·098		
110′	6·105		
113′	6·112		
115′	6·116		
118′	6·123		
120′	6·130		
122′	6·134		
124′	6·138		
126′	6·142		

Die Ablesung der Benzoloberfläche im Kondensationsrohr ergab 7·15 bei 12° C.

Die Temperatursteigerung durch die elektrische Erwärmung war also **1·151**° C, während die Temperatursteigerung durch die Kondensation **0·878**° C betrug. Aus dem ersten Ergebnis folgt für den Wasserwert des Calorimeters $W = \frac{0{\cdot}40175^2 \cdot 41{\cdot}95 \cdot 480}{0{\cdot}4184 \cdot 1{\cdot}151} = 674{\cdot}8$. Um die Kondensationswärme zu berechnen, muss bemerkt werden, dass aus der Eichtabelle des Kondensationsrohres das Volumen zu 6·085 cm³ gefunden wurde, was bei einem spezifischen Gewicht des Benzols von

0·8875 bei 12° C einem Gewicht von **5·401** g entspricht. Die Destillationsgeschwindigkeit war also 0·90 g pro Minute. Für die Kondensationswärme berechnet sich nun also

$$Q_{GL} = \frac{674{\cdot}8 \cdot 0{\cdot}878}{5{\cdot}401} = \mathbf{109{\cdot}7} \text{ cal pro Gramm.}$$

Hiervon muss aber noch ein gewisser Betrag abgezogen werden, weil die Temperatur des Dampfes vor der Kondensation 29·3° C war. Bei dem Vergleich des verstellbaren Calorimeter-Thermometers mit dem Normalthermometer stellte sich heraus, dass das erste 5·4° niedriger als das letztere anzeigte. Die mittlere Temperatur des Calorimeters war also während der Kondensation $^1/_2(6{\cdot}02 + 5{\cdot}14) + 5{\cdot}4 = 11{\cdot}0°$. Die Dampfkorrektion ist also $(29{\cdot}3 - 11{\cdot}0)0{\cdot}25 = 4{\cdot}6$. Der korrigierte Wert der Kondensationswärme beträgt also $(Q_{GL})_g = 109{\cdot}7 - 4{\cdot}6 = \mathbf{105{\cdot}1}$ cal bei **11·0**° oder **105·3** cal bei **10·0**° C.

Mit dem hier beschriebenen Apparat wurden nun in analoger Weise die Kondensationswärmen von den drei folgenden reinen Substanzen mit grösster Genauigkeit gemessen.

a) Benzol; b) Brom; c) Äthylbromid. Von diesen drei Stoffen werden wir jetzt angeben: 1. Warum diese Substanz gewählt wurde. 2. Die Reinigung des Stoffes. 3. Die Resultate anderer Forscher. 4. Die Resultate von unseren eigenen Untersuchungen.

a) Benzol.

1. Dieser Stoff wurde an erster Stelle von uns untersucht, weil Baker[1]) angibt, eine anormale Kondensationswärme gefunden zu haben, wenn Benzol intensiv getrocknet war.

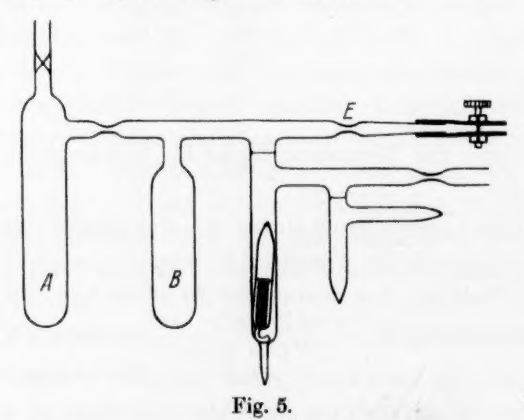


Fig. 5.

[1]) Baker, J. chem. Soc. London **1928**, 1051.

2. Das Benzol wurde nach der Methode von T. W. RICHARDS[1]) gereinigt und danach nach der Methode von A. SMITS und E. L. SWART[2]) und mit dem von ihnen beschriebenen Apparat (siehe Fig. 5) luftfrei gemacht. Der Kondensationsapparat wurde mit dieser luftfreien Flüssigkeit gefüllt, in der unter II beschriebenen Weise.

3. Die Kondensationswärme von Benzol wurde schon von vielen Forschern gemessen, doch die erhaltenen Werte zeigen grosse Unterschiede, wie folgende Tabelle zeigt.

Temperatur	Q_{GL} pro g	Beobachter
0°	109·0	REGNAULT
80·35	93·45	SCHLIFF, Lieb. Ann. **234**, 343. 1886.
80·1	92·9	WIRTZ, Wied. Ann. **40**, 446. 1890.
19·95	103·85	GRIFFITH und MARSHALL, Phil. Mag. (5) **41**, 36. 1896.
30·07	102·30	
40·05	100·71	
50·01	99·14	
80·20	94·37	
80·2	94·9	BROWN, J. chem. Soc. London **87**, 265. 1905.
80	95·45	YOUNG und MILLS, J. Am. chem. Soc. **31**, 1123. 1909.
90	93·6	
100	91·4	
0	106·1	YOUNG, Dublin Proc. (N.S.) **12**, 374. 1910.
80·35	94·35	TYRER, J. chem. Soc. London **99**, 641. 1911.
80·0	93·9	NAGORNOW und ROTINJANZ, Z. physikal. Ch. (A) **77**, 700. 1911.
0	107·51	FLETCHER und TYRER, J. chem. Soc. London **103**, 517. 1913.
20	104·26	
40	101·05	
60	97·84	
80·3	94·55	
20	104·7	FAUST und LITTMANN, Z. physikal. Ch. (A) **113**, 482. 1924.
21·1	105·5 ± 0·5	ROTH und NEASER, Nicht publiziert.
79·2	94·48	MATHEWS, RAMSDELL und THOMPSON, J. Am. Chem. Soc. **48**, 572. 1926.
80·20	94·35 ± 0·03	
0	106·20	SCHULTZ, Ind. eng. Chem. **21**, 559. 1929.
40	101·00	Berechneter Wert.

[1]) T. W. RICHARDS, J. Am. chem. Soc. **36**, 1825. 1914.

[2]) A. SMITS und E. L. SWART, J. chem. Soc. London **1929**, 2724. Z. physikal. Ch. (A) **155**, 143. 1931.

Weiter wurde von J. A. Sutcliffe, F. C. Lay und W. L. Pritchard[1]) aus der Veränderung der Dampfspannung mit der Temperatur folgende Formel für die Verdampfungswärme bei verschiedenen Temperaturen gegeben:

$$(Q_{\mathrm{lat}})_g = 106{\cdot}868 - 0{\cdot}147106\, t - 1{\cdot}46582 \cdot 10^{-4}\, t^2 - 3{\cdot}60266 \cdot 10^{-7}\, t^3,$$

welche bis zu 150° gültig sein würde.

4. Um bei unseren eigenen Versuchen, aus der schon auf S. 412 gegebenen Gleichung: $Q_{GL} = \frac{W \cdot \varDelta T}{G} - (T_d - T_c) C_v$, die Kondensationswärme zu berechnen, ist es also notwendig, die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Volumen zu kennen.

In der Literatur findet man für die spezifische Wärme bei konstantem Druck C_p bei 20° den Wert 0·279 und bei 100° 0·331[2]). Hieraus folgt bei Extrapolation für 10° C der Wert 0·273. — Für das von uns studierte Trajekt von 10° bis 25° können wir also den Wert $C_p = 0{\cdot}276$ annehmen. Für $k = C_p/C_v$ wurde 1·097 bei 90°[3]) und 1·10 bei 100°[4]) gefunden. Setzen wir voraus, dass sich k nicht viel mit der Temperatur ändert, so können wir für $C_v = 0{\cdot}25$ schreiben. Nun lässt sich der Wert von G auch aus dem Temperaturkoeffizient der Kondensationswärme berechnen, denn $\frac{d Q_{GL}}{d T} = C_{v_L} - C_{v_G}$. Aus der Literatur findet man hierfür 0·15 und weil die spezifische Wärme von flüssigem Benzol 0·40 ist, folgt hieraus für C_v ebenfalls 0·25. Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Dichte des Benzols bei verschiedenen Temperaturen schon von verschiedenen Forschern bestimmt worden war, so dass bei graphischer Darstellung der gesamten Resultate eine Kurve erhalten wurde, aus der zwischen 8° und 20° die Dichte mit Genauigkeit abgelesen werden konnte. Die benutzten Daten waren folgende[5]):

Temperatur	8·5°	12·3°	15·0°	16·0°	20·0°	20·0°
Dichte	0·8914	0·8867	0·8842	0·8834	0·8791	0·8787

Die von uns erhaltenen Werte für die Kondensationswärme sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

In der letzten Spalte sind die Werte für 10·0° C umgerechnet mittels der Beziehung $d Q_{GL}/d T = -0{\cdot}15$.

Aus unseren Messungen folgt also für die Kondensationswärme bei 10·0° C $(Q_{GL})_g = 105{\cdot}1$ cal. Die Formel von Sutcliffe c.s. gibt für 10·0° den Wert 105·4 cal, während aus den Messungen von Griffiths c.s. ebenfalls 105·4 cal folgt. Fletcher und Tyrer fanden bei derselben Temperatur 105·9 cal.

---

[1]) J. A. Sutcliffe, F. C. Lay und W. L. Pritchard, Pr. Roy. Soc. (A) **115**, 88. 1927. [2]) Déjardin, Ann. Physique (9) **11**, 253. 1919. [3]) Dixon und Greenwood, Pr. Roy. Soc. (A) **105**, 199. 1924. [4]) Stevens, Ann. Phys. (4) **7**, 285. 1902. [5]) Landolt, Z. physikal. Ch. **10**, 288. 1892. Weegman, Z. physikal. Ch. **2**, 237. 1888. Perkin, J. chem. Soc. London **77**, 267. 1900. v. Auwers, Lieb. Ann. **419**, 104. 1919. Timmermans und Martin, J. Chim. physique **23**, 747. 1927.

Tabelle 2.

Kondensationswärme von Benzol.

$\frac{W \cdot \Delta T}{G}$	T Dampf	T Calorimeter	$(T_d - T_c) C_v$	$(Q_{GL})_g$ bei der Temp. des Calorimeters	$(Q_{GL})_g$ bei 10·0°
109·4	27·9	10·9	4·3	105·1	105·2
108·8	27·4	10·9	4·1	104·7	104·8
109·0	29·3	12·0	4·3	104·7	105·0
110·1	28·[illegible]	10·2	4·7	105·4	105·4
109·4	28·1	9·6	4·6	104·8	104·7
110·3	29·0	10·0	4·8	105·5	105·5
109·4	26·3	10·0	4·1	105·3	105·3
109·3	27·0	9·7	4·3	105·0	105·0
109·2	28·6	10·7	4·5	104·7	104·8

Mittelwert: 105·1 ± 0·3

b) Brom.

1. Dieser Stoff wurde untersucht, weil es genügende Indizien gibt, dass er komplex ist und also vielleicht bei intensiver Trocknung eine abweichende Kondensationswärme geben würde.

2. Das Brom wurde auf folgende Weise gereinigt. Es wurde erst dreimal mit gleichem Volumen Wasser und dann mit einer wässerigen Lösung von KBr geschüttelt. — Darauf wurde es von der Lösung getrennt und mit festem KBr versetzt. Nach einigen Tagen wurde das Brom abdestilliert und mit P_2O_5 geschüttelt. Dann wurde es aufs neue abdestilliert und in dem bekannten Apparat luft- und gasfrei gemacht.

3. Die Kondensationswärme von Brom ist nur selten bestimmt worden. Andrews[1]) gibt den Wert 45·6 cal bei 58° C, während Berthelot und Ogier[2]) folgende Werte fanden:

$T_{\text{Calorimeter}}$	18·3	18·2	18·5	18·7
Q_g	46·04	47·25	48·22	47·95

Der mittlere Wert ist also bei 18·4° 47·37 ± 1·13. Schliesslich fand Thomsen[3]) bei 61·6° den Wert 43·7 cal.

4. Bei der Berechnung unserer Resultate war es natürlich wieder notwendig, über die Werte der spezifischen Wärme von gasförmigem und flüssigem Brom sowie über den Wert der Dichte des flüssigen Broms verfügen zu können. Landolt findet für C_p bei 20° bzw. 30° die Werte 0·0205 bzw. 0·0364, während für k bei diesen Temperaturen 1·29 und 1·32 gegeben wird. Hieraus berechnet sich für C_v bei 20° 0·0158, und bei 30° 0·0280. Für die spezifische Wärme von flüssigem Brom

---

[1]) Andrews, Pogg. Ann. **75**, 501. 1848. [2]) Berthelot und Ogier, Ann. Chim. et Physique (5) **30**, 410. 1883. [3]) Thomsen, Thermokemiske Undersögelser. Kopenhagen 1905.

findet man 0·107, so dass sich für die Veränderung der Kondensationswärme pro Grad der Wert —0·092 ergibt.

Um das Gewicht der kondensierten Flüssigkeit zu finden, haben wir uns der folgenden in der Literatur[1]) gegebenen Werte der Dichte bedient:

Temperatur	0°	20°	25°
Dichte	3·186	3·120	3·1023

Die von uns erhaltenen Werte für die Kondensationswärme des Broms sind nun in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

$\frac{W \cdot \Delta T}{G}$	T Dampf	T Calorimeter	$(T_d - T_c)C_v$	$(Q_{GL})_g$ bei der Temp. des Calorimeters	$(Q_{GL})_g$ bei 10·0°
46·97	29·9	10·7	0·29	46·68	46·74
47·13	26·3	10·0	0·27	46·86	46·86
46·71	28·2	11·5	0·25	46·46	46·60
46·99	28·1	11·5	0·25	46·74	46·88
47·16	28·4	9·6	0·30	46·86	46·82
47·12	27·5	10·1	0·26	46·86	46·87
46·85	27·5	11·3	0·24	46·61	46·73
46·68	27·2	11·4	0·24	46·44	46·57
46·80	26·2	10·4	0·23	46·57	46·61

Mittlerer Wert: 46·74 ± 0·13

c) Äthylbromid.

1. Im Zusammenhang mit einer Mitteilung von J. W. Smith[2]), dass die Kondensationsgeschwindigkeit dieses Stoffes bei intensiver Trocknung stark abnimmt, entschlossen wir uns, auch bei diesem Stoff den Einfluss intensiver Trocknung auf die Kondensationswärme zu studieren.

2. Als Ausgangspunkt nahmen wir Äthylbromid von Merck „reinst.". Dieses wurde viermal mit konzentrierter Schwefelsäure, dreimal mit einer gesättigten Lösung von Kaliumcarbonat und viermal mit destilliertem Wasser geschüttelt. Darauf wurde es mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich fraktioniert destilliert, wobei die Fraktion, welche zwischen 38·2° und 38·4° überging, gebraucht wurde. Das Luftfreimachen konnte hier nicht auf die bekannte Weise ausgeführt werden, was wahrscheinlich dem niedrigen Schmelzpunkt dieses Stoffes zugeschrieben werden muss, weil bei dem Schmelzen die Luft in der kalten Flüssigkeit gelöst blieb.

[1]) Pierre 1848, Quincke 1868, v. d. Plaats 1886. Thorpe, J. chem. Soc. London **37**, 141, 327. 1880. Andrews und Cailton, J. Am. chem. Soc. **29**, 688. 1907.
[2]) J. W. Smith, J. chem. Soc. London **1931**, 2573.

An der Stelle der einfachen Kapillare E (Fig. 5) wurde darum eine Gabel, wie in Fig. 6 angegeben, angeschmolzen.

Wenn die Flüssigkeit sich in A befand, wurde, indem H mit der Vakuumpumpe verbunden war, B in flüssige Luft und A in Alkohol von $-40°$ gestellt. War nun alles nach B sublimiert, so wurde die Kapillare bei H (Fig. 6) durchgeschmolzen. Nach Schmelzen des Stoffes wurde die Flüssigkeit nach A gebracht und K mit der Hochvakuumpumpe verbunden. (Das ausgezogene Ende wurde, wie das hier schon viele Jahre geschieht, in einem Kupferröhrchen im Hochvakuum gebrochen.) Nach Wiederholung der hier beschriebenen Manipulation wurde die Kapillare K durchgeschmolzen, wonach L mit der Hochvakuumpumpe verbunden wurde. Schliesslich wurde dieselbe Manipulation ein viertes Mal wiederholt und M mit der Pumpe verbunden. Nachdem nun $^9/_{10}$ der ganzen Menge nach B sublimiert worden war, wurde die Kapillare E durchgeschmolzen. Nun wurde um A

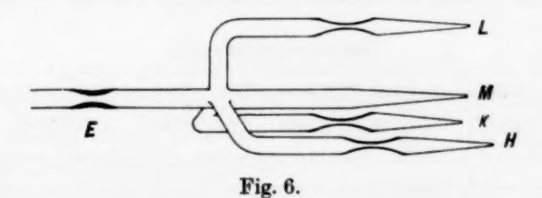


Fig. 6.

ein Gefäss mit festem Kohlendioxyd und Alkohol gestellt und um B ein Gefäss mit Alkohol, dass durch Zufügung von festem Kohlendioxyd bis $-40°$ abgekühlt war. Nachdem $^1/_3$ der Flüssigkeit von B nach A hinüberdestilliert war, wurde erst A und danach B in flüssige Luft gestellt und die Kapillare G durchgeschmolzen. Die Flüssigkeit in B diente nun zur Füllung des Apparates, zur Bestimmung der Kondensationswärme.

3. Die Kondensationswärme von Äthylbromid ist auch nur selten gemessen worden. BERTHELOT[1]) fand den Wert 61·7 cal bei 38°, WIRTZ[2]) 60·4 cal bei 38·2°, MARSHALL[3]) 58·6 ± 0·5 bei 38·4°. TYRER[4]) gibt die Resultate von drei Bestimmungen bei Atmosphärendruck und 38·4°, nämlich 59·70, 59·89 und 60·05 cal. Das Mittel ist 59·88 ± 0·18.

4. Für die spezifische Wärme des Dampfes C_v geben die Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN $C_p = 0{\cdot}160$ und $K = 1{\cdot}19$, woraus $C_v = 0{\cdot}135$ folgt. Für die spezifische Wärme von flüssigem Äthylbromid findet man 0·215, so dass $dQ_{GL}/dT = -0{\cdot}080$. Was die Dichte der Flüssigkeit betrifft, benutzten wir die folgenden Daten[5]):

Temperatur	0°	15°	20°
Dichte	1·49821	1·4708	1·4555

---

[1]) BERTHELOT, Ann. Chim. et Physique (5) **17**, 137. 1879. [2]) WIRTZ, Wied. Ann. **40**, 446. 1890. [3]) MARSHALL, Phil. Mag. (5) **43**, 29. 1897. [4]) TYRER, J. chem. Soc. London **101**, 84. 1912. [5]) J. chem. Soc. London **105**, 2534. 1914. TIMMERMANS, MARTIN, J. Chim. physique **23**, 747. 1927. WEEGMAN, Z. physikal. Ch. **2**, 218. 1888.

Tabelle 4. Kondensationswärme von Äthylbromid.

$\frac{W \cdot \Delta T}{G}$	T Dampf	T Calorimeter	$(T_d - T_c)C_v$	$(Q_{GL})_g$ bei der Temp. des Calorimeters	$(Q_{GL})_g$ bei 10·0°
62·58	26·0	10·6	2·08	60·50	60·55
62·83	26·4	10·2	2·19	60·64	60·66
63·10	29·5	11·0	2·50	60·60	60·68
62·97	30·6	10·7	2·69	60·28	60·34
62·81	29·9	11·0	2·55	60·26	60·34

Mittlerer Wert: 60·51 ± 0·17

In einer folgenden Abhandlung werden die Resultate mitgeteilt werden, welche nach intensiver Trocknung erhalten worden sind.

Zusammenfassung.

Erstens wurde darauf hingewiesen, dass, wenn intensive Trocknung die inneren Umwandlungen genügend verzögert, diese Verzögerung sich in der Kondensationswärme durch einen anomalen Wert manifestieren wird, besonders wenn die Kondensationsgeschwindigkeit zu hohen Werten gesteigert werden kann. Um dieses zu untersuchen, wurde ein Kondensationsapparat mit fein geschliffenem Glasventil angefertigt, dessen Kondensationsgefäss in ein speziell für diese Versuche konstruiertes Calorimeter gebracht werden kann.

Das Calorimeter ist wegen seiner automatisch arbeitenden Einrichtung, „Radiostat“ genannt, weil automatisch stets ein konstanter Temperaturunterschied zwischen dem Calorimeter und dem umgebenden Petroleummantel aufrechterhalten wird, so dass die Strahlung konstant bleibt. Die Schaltung, womit dieses erreicht wird, stimmt im Prinzip mit der von Smits, Gerding und Fr. MacGillavry beschriebenen Einrichtung für exakte automatische Temperaturregulierung überein.

In dieser Abhandlung ist die Art, in welcher die Bestimmungen der Kondensationswärme ausgeführt werden, beschrieben und weiter sind die mit drei in gewöhnlichem Sinne getrockneten Stoffe erhaltenen Resultate mitgeteilt.

In einer folgenden Abhandlung werden die Resultate besprochen werden, welche nach intensiver Trocknung erhalten sind.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Das Absorptionsvermögen der Palladium—Bor-Legierungen für Wasserstoff.

Von

Adolf Sieverts und Kurt Brüning.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 3. 34.)

An vier Legierungen des Palladiums mit 2·5 bis 16·6 Atomproz. Bor wird die Härte, das Gefüge und das Absorptionsvermögen für Wasserstoff zwischen 20° und 900° C ermittelt. Die Wasserstoffdrucke erreichen bis 215° etwa 6 Atm., bei höheren Temperaturen 1 Atm.

Über die Legierungen des Palladiums mit Bor ist bisher nichts bekannt. Wo in der folgenden Arbeit Legierungen des Palladiums mit anderen Elementen zum Vergleich herangezogen werden, finden sich die erforderlichen Literaturangaben.

Apparat und Arbeitsweise.

Zur Messung der Absorption diente die bekannte Versuchsanordnung. Der Absorptionskolben bestand aus Quarzglas und fasste etwa 11 cm³. Als Heizquelle diente bei Temperaturen von 900° bis 300° ein Platinofen, von 300° bis Zimmertemperatur zur besseren Konstanthaltung der Temperatur der von H. Brüning[1]) beschriebene Ofen mit Temperaturregulator. — Oberhalb 300° wurden die Absorptionswerte in Einzelmessungen ermittelt und durch Abpumpen des Gases kontrolliert; von 300° bis Zimmertemperatur erfolgten die Messungen in durchgehenden Versuchen bei fallender Versuchstemperatur.

Der Wasserstoff wurde nach der von H. Hagen und A. Sieverts[2]) angegebenen Methode dargestellt und gereinigt.

Die Metallproben.

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Legierungen[3]) dienten Palladium-Schwamm mit 99·98% *Pd* und amorphes Bor mit etwa 2·9% *Mg* von der Firma Kahlbaum. Das Schmelzen erfolgte im

---

[1]) H. Brüning, Chem. Fabrik **5**, 17. 1931. [2]) H. Hagen und A. Sieverts, Z. anorg. Ch. **185**, 226. 1930. [3]) Das Schmelzen der Legierungen erfolgte im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma W. C. Heraeus, die uns in dankenswerter Weise auch das benötigte Palladium und Bor zur Verfügung stellte.

Induktionsofen in Schmelztiegeln aus Kalk oder Pythagorasmasse unter Kohlenoxyd. Nach zweimaligem Durchschmelzen wurden die Legierungen in Graphitformen gegossen, in denen sie unter Kohlenoxyd erstarrten. Beim Schmelzen ging ein Teil des Bors durch Verflüchtigung und Verschlackung verloren. Bei der qualitativen Analyse der Legierungen wurden nur Palladium und Bor gefunden[1]). Da die Borbestimmung nicht zu brauchbaren Ergebnissen führte, wurde der Palladiumgehalt durch Schnellelektrolyse[2]) möglichst genau ermittelt und der Borgehalt daraus berechnet.

Borgehalt der Legierungen.

nach der Einwaage	1·6	2·0	3·0	4·0	Gewichtsproz. Bor
„ „ Analyse	0·26	0·75	1·60	1·98	„ „
„ „ „	2·5	6·9	13·8	16·6	Atomproz. „

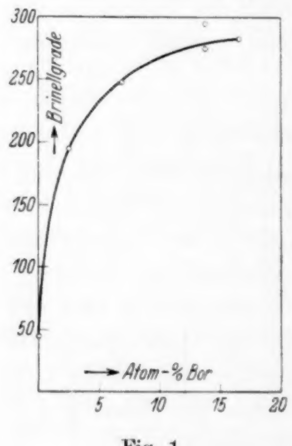


Fig. 1.

Sämtliche Legierungen glichen in ihrem Aussehen dem reinen Palladium; sie wurden 44 Stunden bei 700° in Stickstoffatmosphäre getempert.

Die mikroskopische Untersuchung der mit Salpetersäure (etwa 35%ig) geätzten Schliffe ergab, dass bei den Legierungen mit 2·5 und 6·9 Atomproz. das Bor vom Palladium in homogener Mischung aufgenommen wird, während die Proben mit 13·8 und 16·6 Atomproz. Bor deutlich zwei Gefügebestandteile zeigten.

Die Härte ist bei allen vier (getemperten) Legierungen grösser als die des reinen Palladiums. Sie nimmt, wie Fig. 1 zeigt, bei geringen Zusätzen von Bor stark zu (bis etwa 6·9 Atomproz. Bor) und steigt bei höheren Borgehalten der Legierungen allmählich weiter. Die Härtebestimmung erfolgte mit der Kugeldruckbrinellpresse bei Belastungen von 500 bis 1000 kg. Die Härten sind in Brinellgraden ausgedrückt. Mit steigender Härte nimmt auch die Sprödigkeit der Legierungen zu.

---

[1]) Nur eine Legierung, die für die Untersuchung ausgeschaltet wurde, enthielt Calcium (3·2%).

[2]) Julia Langness, J. Am. chem. Soc. **29**, 459. 1907. 0·15 g *Pd* liessen sich mit einer Genauigkeit von ±0·05% bestimmen.

Absorptionsversuche mit Wasserstoff.

Die Legierungen kamen als dünne Drehspäne zur Untersuchung. Sie wurden im Quarzkolben bei 300° mit Wasserstoff vorbehandelt. — Oberhalb 300° erfolgten die Einstellungen meist in 10 bis 20 Minuten, unterhalb 300° wurde vor jeder einzelnen Messung mehrere Stunden gewartet.

Isobaren (Druck: 1 Atm.).

Die Messungen wurden bei Drucken zwischen 750 und 755 mm *Hg* ausgeführt.

Für reines Palladium wurden die Absorptionswerte aus einer Arbeit von A. Sieverts[1]) übernommen. Sie reichen bis 138° abwärts. Bei den Bor-Legierungen[2]) wurden die Messungen bis Zimmertemperatur ausgedehnt.

Tabelle 1.

Pd—B (0·26 %) 2·5 Atom-% Bor		*Pd—B* (0·75 %) 6·9 Atom-% Bor		*Pd—B* (1·60 %) 13·8 Atom-% Bor		*Pd—B* (1·98 %) 16·6 Atom-% Bor	
Temp. in °C	mg H_2 / 100 g Leg.	Temp. in °C	mg H_2 / 100 g Leg.	Temp. in °C	mg H_2 / 100 g Leg.	Temp. in °C	mg H_2 / 100 g Leg.
Einwaage: 4·049 g		Einwaage: 3·047 g		Einwaage: 2·136 g		Einwaage: 3·322 g	
889	7·46	891	8·38	854	7·28	862	6·80
781	7·82	753	9·21	715	7·79	712	7·12
639	8·60	618	10·77	551	10·27	562	9·04
510	10·04	478	14·37	393	15·62	456	11·26
431	11·46	358	21·40			375	14·78
362	13·31						
343	14·59						
310	16·33						
Einwaage: 2·145 g		Einwaage: 2·092 g		Einwaage: 2·572 g		Einwaage: 2·085 g	
300	18·58	301	29·36	300	23·43	300	21·23
245	24·65	237	46·16	249	30·25	247	29·03
182	41·09	191	76·60	199	42·45	197	41·46
145	77·35	155	151·6	150	63·67	172	50·73
129	379·8	131	232·8	95	93·78	143	64·88
101	455·1	106	273·2	20	133·3	125	75·32
21	520·3	19	350·8			101	90·29
						20	136·7

Innerhalb des Temperaturgebietes von 900° bis 140° steigt das Absorptionsvermögen der Legierungen regelmässig mit fallender Temperatur wie bei reinem Palladium.

---

[1]) A. Sieverts, Z. physikal. Ch. 88, 114. 1914. [2]) Das zur Herstellung der Bor-Legierungen benutzte Bor mit etwa 2·9% *Mg* (1·3 Atomproz. *Mg*) absorbierte in dem Temperaturgebiet von 1000° bis 550° reichliche Mengen Wasserstoff, bei 988° 22·9 mg H_2; bei 554° 75·1 mg H_2/100 g Bor. Unterhalb 550° ging die Absorption allmählich weiter, wurde aber wegen der geringen Einstellgeschwindigkeit nicht bis zum Gleichgewicht verfolgt. Eine bei 995° bei Drucken zwischen 753 und 142 mm *Hg* aufgenommene Isotherme genügte der Gleichung: m (abs. Menge) $= k + k' \sqrt{p}$. Das Absorptionsvermögen von Bor für Wasserstoff bedarf weiterer Untersuchung.

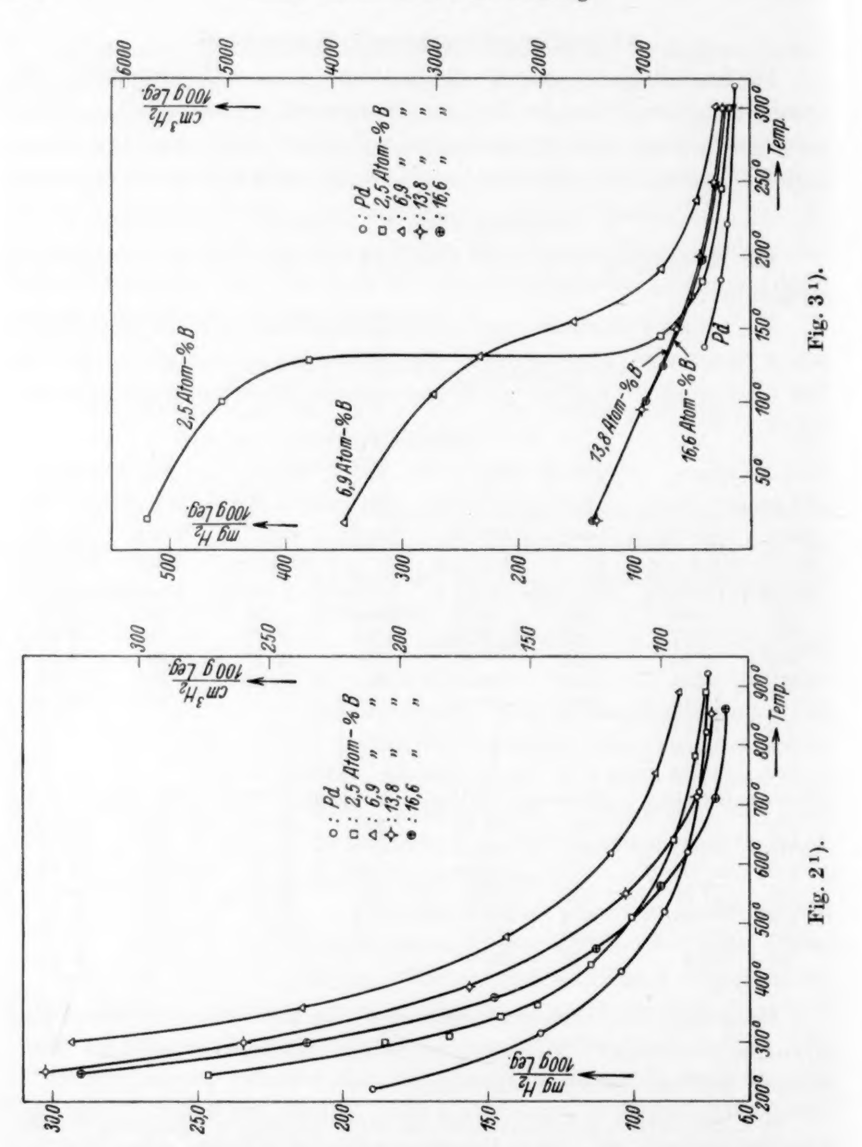


Fig. 3[1]).

Fig. 2[1]).

Bei der Legierung mit 2·5 Atomproz. Bor tritt wie bei Palladium[2]) zwischen etwa 140° und 120° eine sprunghafte Steigerung des Absorptionsvermögens auf. Bei der Legierung mit 6·9 Atomproz. Bor ist der

[1]) Man beachte die verschiedenen Massstäbe in Fig. 2 und 3. [2]) A. Sieverts, Z. physikal. Ch. 88, 122 und 123.

Sprung nur noch angedeutet, während die Proben mit 13·8 und 16·6 Atomproz. Bor bis Zimmertemperatur abwärts regelmässige Zunahme des Aufnahmevermögens für Wasserstoff zeigen.

Isothermen.

Bei den Legierungen mit 2·5, 6·9 und 16·6 Atomproz. Bor wurden, wie Tabelle 2 zeigt, in dem Druckintervall von 760 bis etwa 100 mm *Hg* (zum Teil bis 50 mm *Hg*) zahlreiche Isothermen gemessen.

Tabelle 2.

Borgehalt der Legierungen Gewichts-% Bor	Atom-% Bor	Versuchstemperatur in Graden					
0·26	2·5	765	487	300	201	143	
0·75	6·9	799	501	300	190	160	141
1·98	16·6	790	300	196	150		

Die Einstellungen erfolgten durch stufenweises Senken des Druckes.

Bei der Legierung mit 16·6 Atomproz. Bor sind die Absorptionswerte bei allen Versuchstemperaturen der Quadratwurzel aus dem Druck annähernd proportional. Bei den Legierungen mit 2·5 und 6·9 Atomproz. Bor gilt dies nur bis etwa 500° abwärts. Die Abweichungen bei tieferen Temperaturen erkennt man aus Tabelle 3.

Tabelle 3.

Pd—B (0·26 %) 2·5 Atomproz. Bor.

Temperatur 300°.

p	756	568	107	40
$\sqrt{p}:m$	1·49	1·52	1·69	2·12

Temperatur 143°.

p	755	628	486	345	107
$\sqrt{p}:m$	0·33	0·39	0·45	0·51	0·64

Pd—B (0·75 %) 6·9 Atomproz. Bor.

Temperatur 300°.

p	755	545	351	172	90	39·3
$\sqrt{p}:m$	0·93	0·96	0·99	1·03	1·06	1·17

Temperatur 160°.

p	745	441	323	206	92
$\sqrt{p}:m$	0·21	0·24	0·26	0·30	0·34

Für die Legierungen mit 2·5 und 6·9 Atomproz. Bor wurden die Isothermen bis zu Drucken von etwa 6 Atm. erweitert. Das angewandte Verfahren war das gleiche wie in einer früheren Arbeit über

das System: Palladium—Wasserstoff[1]). Die Einstellungen dauerten gewöhnlich einige Stunden, auf den schwach geneigten Kurventeilen bis zu 2 Tagen. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt. Man erkennt, dass in dem untersuchten Druck- und Temperaturbereich die Kurven der Legierung mit 6·9 Atomproz. Bor nichts mehr von der besonderen Form der Palladium—Wasserstoff-Isothermen haben; sie steigen mit wachsendem Druck regelmässig an. Dagegen erinnert die Folge der Isothermen der Legierung mit 2·5 Atomproz. Bor — wie

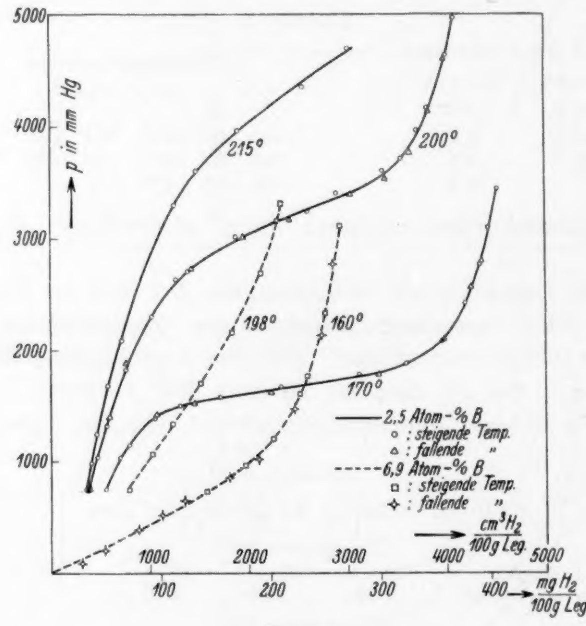


Fig. 1.

schon die Isobare für 1 Atm. Druck erwarten lässt (vgl. Fig. 3) — deutlich an das System Palladium—Wasserstoff. Die 170°-Isotherme enthält einen schwach geneigten Mittelteil, weniger scharf ausgeprägt findet sich ein solcher auch auf der 200°-Isotherme, während er bei 215° fehlt[2]). Ein Vergleich mit den Fig. 3 und 12 der obengenannten Abhandlung[1]) lässt die Unterschiede erkennen: bei der borhaltigen Legierung weichen die mittleren Kurventeile viel weiter von der Horizontalen ab als in dem System: Palladium—Wasserstoff. In

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **163**, 409. 1933. [2]) Der Versuch bei 215° musste wegen Bruches des Apparates bei einem Höchstdruck von 4710 mm *Hg* abgebrochen werden.

diesem verschwindet der „Horizontalteil" der Isotherme bei 300°, bei Palladium mit 2·5 Atomproz. Bor vermutlich schon in der Nähe von 200°. Hervorgehoben sei, dass bei keiner Isotherme der Legierung mit 2·5 Atomproz. Bor eine Hysterese beobachtet wurde. Auch bei 170° ergaben die Messungen bei steigendem und fallendem Druck die gleiche Kurve. Dagegen zeigt reines Palladium die Hysterese der Wasserstoffabsorption bei allen Temperaturen bis 290° aufwärts (vgl. Fig. 11a der genannten Abhandlung).

Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme von der Zusammensetzung der Legierungen (Druck: 1 Atm.).

In den Kurven der Fig. 5 und 6 ist die Abhängigkeit der Absorption von der Zusammensetzung der Legierungen bei konstanter Temperatur und Atmosphärendruck dargestellt.

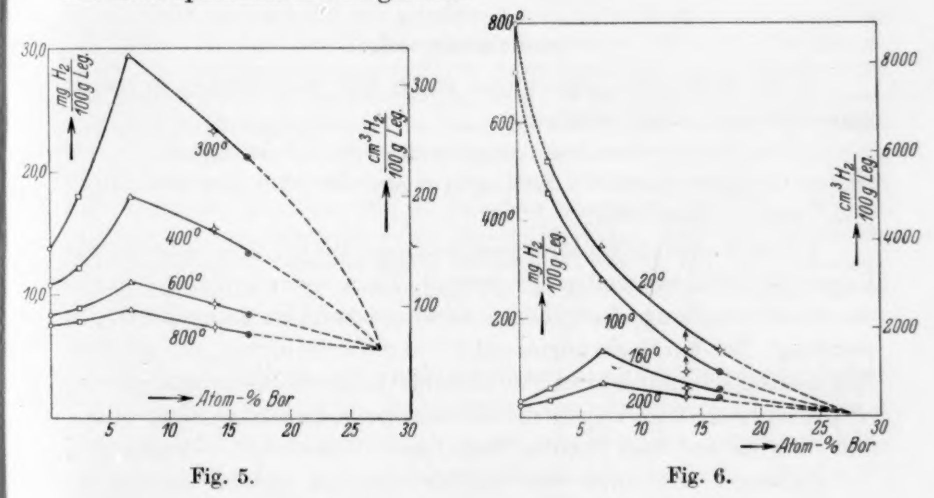


Fig. 5. Fig. 6.

Bis 160° abwärts ist das Schaubild ähnlich dem der Palladium—Silber- und Palladium—Gold-Legierungen bei entsprechenden Temperaturen[1]). Das Absorptionsvermögen steigt mit zunehmendem Borgehalt der Legierungen bis zu einem Maximum und fällt dann wieder. Die Maxima der Isothermen liegen in der Nähe der Legierung mit 6·9 Atomproz. Bor.

Bei 100° und Zimmertemperatur treten dagegen keine Maxima mehr auf[2]). Die Wasserstoffabsorption nimmt vielmehr mit steigendem

[1]) A. Sieverts, B. Jurisch, A. Metzt, Z. anorg. Ch. **92**, 339 und 347. 1915.
[2]) Die Werte für reines Palladium bei 100° und Zimmertemperatur wurden aus

Borgehalt der Legierungen kontinuierlich ab. Ein gleiches Verhalten zeigen die bei entsprechenden Temperaturen elektrolytisch beladenen Palladium—Gold-[1]) und Palladium—Kupfer-Legierungen[2]), während bei den Palladium—Silber-Legierungen[2]) auch bei Zimmertemperatur nach elektrolytischer Beladung ein Maximum bei etwa 20 Atomproz. Silber vorhanden ist.

Verlängert man, wie es in Fig. 5 und 6 geschehen ist, die Isothermen über 16·6 Atomproz. Bor hinaus, so ergibt sich ein gemeinsamer Schnittpunkt bei etwa 27·5 Atomproz. Bor. Eine Legierung dieser Zusammensetzung müsste in dem Temperaturgebiet von 800° bis Zimmertemperatur gleiches Absorptionsvermögen haben (etwa 6 mg). Gefunden wurde eine derartige Erscheinung bei den Palladium—Silber- und Palladium—Gold-Legierungen[3]), bei denen sich jedoch die Isothermen in unmittelbarer Nähe der Nullinie schneiden.

Zusammenfassung.

1. Die Härte der Legierungen steigt mit wachsendem Borgehalt zunächst stark, dann langsam.

2. Die getemperten Legierungen zeigen bis 6·9 Atomproz. Bor nur einen Gefügebestandteil, die Legierungen mit 13·8 und 16·6 Atomproz. Bor dagegen zwei.

3. Das Wasserstoffabsorptionsvermögen fällt bei allen untersuchten Legierungen mit steigender Temperatur. Bei konstanter Temperatur ist die absorbierte Menge der Quadratwurzel aus dem Druck annähernd proportional. Bei den Legierungen mit 2·5 und 6·9 Atomproz. Bor gilt diese Regelmässigkeit nur bis etwa 500° abwärts; bei der borärmsten Legierung (2·5 Atomproz. Bor) zeigen die Isothermen schwach geneigte Mittelteile, wie sie aus dem System Palladium—Wasserstoff bekannt sind.

Zwischen 160° und 900° nimmt das auf gleiche Legierungsgewichte berechnete Absorptionsvermögen bei einer Atmosphäre und konstanter Temperatur mit steigendem Borzusatz anfangs zu, erreicht bei etwa 7 Atomproz. Bor einen Höchstwert und fällt dann ab. Bei 100° und 20° fehlt das Maximum: die Kurven fallen regelmässig mit wachsendem Borgehalt. Das Verhalten der Palladium—Bor-Legierungen ist dem der Palladium—Gold-Legierungen sehr ähnlich.

Versuchen einer Arbeit über den elektrischen Widerstand wasserstoffbeladener Palladiumdrähte zwischen 160° und 310° von H. Brüning und A. Sieverts übernommen.

[1]) Berry, J. chem. Soc. London **99**, I, 463. 1911. [2]) L. Nowack, Z. anorg. Ch. **113**, 15. [3]) Vgl. Anm. 1, S. 417.

Wasserfreies Hydrazin als Ionisierungsmittel für Elektrolyte und Nichtelektrolyte.

II. Über das Verhalten von aromatischen Nitrokörpern[1]) und typischen Halbelektrolyten.

Nach den Versuchen von H. Hilgert, bearbeitet von

P. Walden.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 34.)

Hydrazin wurde als Lösungsmittel für zahlreiche aromatische Mono-, Di- und Trinitrokörper verwendet, wobei sich stark gefärbte Lösungen ergaben. Während die freien Nitrokörper im geschmolzenen Zustande praktisch als Nichtleiter anzusehen sind, erwiesen sich die gefärbten Lösungen in Hydrazin als vorzügliche Elektrolyte. Es wurde nun durch Leitfähigkeitsmessungen über weite Verdünnungsgebiete das Verhalten der verschiedenen Nitrokörper bzw. die Abhängigkeit der Leitfähigkeitswerte von der Verdünnung, sowie von der Anzahl und dem geometrischen Ort der Nitrogruppen und der Natur der anderen Substituenten am Benzolring untersucht. Mittels der extrapolierten Grenzwerte wurden die klassischen Dissoziationsgrade berechnet und mit denen der typischen Carbonsäuren verglichen. Eine eingehende Erörterung über die chemische Konstitution der festen „Molekülverbindungen" von Nitrokörpern mit Aminen überhaupt, sowie eine Betrachtung über das Wesen der Ionisation und die Art der Ionen von Nitrokörpern in Hydrazinlösungen beschliessen die Abhandlung. Als wahrscheinlichster Vorgang für die Ionenbildung wird ein Elektronenübergang zur Nitrogruppe angenommen.

In der I. Mitteilung[2]) wurde eingehend das Verhalten der typischen meist binären Elektrolyte in Hydrazin als Ionisierungsmittel geschildert, dasselbe erwies sich als ein stark nivellierendes Solvens, welches entsprechend seiner hohen Dielektrizitätskonstante (DK = 58·5 bei 0°) auch in seiner Dissoziationskraft dem Wasser sich näherte. Anders gestaltet sich aber das Verhältnis zwischen diesen zwei Ionisierungsmitteln, wenn man von den salzartigen Elektrolyten zu aromatischen Verbindungen, z. B. Nitrokohlenwasserstoffen übergeht. Diese sind an sich Nichtelektrolyte, da ihre Eigenleitfähigkeit im geschmolzenen Zustande etwa $\varkappa \sim 10^{-8}$ beträgt, und in Wasser sind sie praktisch unlöslich oder sehr wenig löslich. Wählt man nun Hydrazin als Solvens, so tritt sofort der Unterschied entgegen, indem das Hydrazin

[1]) P. Walden, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 22. 1932. [2]) P. Walden und H. Hilgert, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 241. 1933.

diese Stoffklasse sowohl relativ gut löst, als auch damit auffallend gefärbte Lösungen gibt, die zugleich meist vorzügliche Stromleiter darstellen. Es schien mir nun, dass eine eingehendere Untersuchung der Leitfähigkeit dieser „anomalen" Elektrolyte nicht nur neues Zahlenmaterial für neue Stofftypen in dem Lösungsmittel Hydrazin, sondern auch neue Tatsachen für die Ionisation überhaupt beisteuern könnte. Daher wurde nach der in der I. Mitteilung[1]) beschriebenen Methode und mit der erprobten Apparatur, in Stickstoffatmosphäre und bei 0° (im schmelzenden Eis), eine grössere Anzahl von Mono-, Di- und Trinitroverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Das Verdünnungsintervall wurde bis zu $v \sim 5000$ Liter pro Molekel ausgedehnt, die Leitfähigkeitswerte λ_v entsprechen durchweg den molaren Leitfähigkeiten. Um vergleichbare binäre, ternäre und quaternäre Halbelektrolyte zu haben, wurden parallel auch Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, sowie Phenole gemessen. Die „Stärke" der verschieden gebauten Elektrolyte wurde mit Hilfe der klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \lambda_v / \lambda_\infty$ ausgewertet. Die λ-Werte stellen die nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Hydrazins (als $\varkappa_0$ gesondert angegeben) resultierenden Leitfähigkeitsgrössen dar.

I. Experimenteller Teil.

A. Mononitroverbindungen.

Tabelle 1. Nitromethan $CH_3NO_2 \cdot M = 61{\cdot}03$.
Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_0 = 3{\cdot}3$ und $1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$.

Um das Verhalten der Nitrogruppe zu Hydrazin an einem möglichst einfachen Objekt zu prüfen, wurde Nitromethan gewählt. Als wahrscheinliche Reaktion kam die folgende, unter Bildung der Aciform des Nitromethans, in Betracht:

$$CH_3NO_2(\to CH_2{=}NOOH) + H_2N \cdot NH_2 \to CH_2{:}NOO^- + H^+ \cdot H_2N \cdot NH_2.$$

Versuchsreihe:	a	a	b	b	a	b
$c \cdot 10^3 =$	2·43	5·285	6·31	10·87	14·51	18·83
$\lambda_{gef} =$	**82·1**	(83·9)	**78·7**	76·9	(77·6)	72.2

Graphisch ausgeglichen erhalten wir nach der Gleichung

$$\lambda_v = 88 - \frac{118}{\sqrt{v}}:$$

$v =$	1000	500	410	250	160	125	75	50
$\lambda =$	84·3	82·7	**82·17**	80·54	**78·67**	77·7	75·1	72·2

---

[1]) Vgl. Anmerkung 2, S. 419.

Die Lösung besitzt in grösseren Konzentrationen eine schwache Gelbfärbung; die Leitfähigkeitswerte zeigen kein zeitliches Absinken, und ihrer Grösse und dem Gange nach entsprechen sie dem Verhalten der Benzoesäure, bzw. dem Hydrazinsalz derselben.

Tabelle 2. Nitrobenzol $C_6H_5NO_2 \cdot M = 123{\cdot}05$.

Eigenleitfähigkeit der Solvens: $\varkappa_0 = 2{\cdot}5$ und $4{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$.

Im Gegensatz zu dem leichtlöslichen Nitromethan löst sich das nahezu farblose Nitrobenzol nur langsam unter kanariengelber Färbung auf. Die Lösung zeigt eine veränderliche Leitfähigkeit: zunächst tritt zeitlich ein langsames Ansteigen auf, bis nach mehreren Stunden ein Maximum erreicht wird, von welchem dann beim längeren Stehen ein Absinken erfolgt. Die nachfolgenden λ-Werte entsprechen dem (nach z Stunden erreichten) Maximum.

Versuchsreihe:	b	a	a	b
$c \cdot 10^3 =$	2·19	3·200	8·882	13·72
$z =$	6	3	12	14 Std.
$\lambda_{\text{beob}} =$	19·1	14·0	9·2	7·0
$\frac{\lambda_{\text{beob}}}{89} = \alpha =$	0·2146	0·1573	0·1034	0·0787
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2 \cdot c}{(1-\alpha)} =$	1·28	0·94	1·06	0·92

Mittleres $K = 1{\cdot}05 \cdot 10^{-4}$.

Die aromatische Nitroverbindung weist demnach ein ganz anderes Verhalten auf als die aliphatische. Die Elektrolytbildung ist offenbar eine Zeitreaktion, die gebildete Menge gering und einer weiteren Umbildung zu einem Nichtelektrolyten unterworfen. Nach den obigen Messungen verhält sich Nitrobenzol in dem basischen Lösungsmittel wie eine schwache Säure; andererseits muss daran erinnert werden, dass in starksauren Medien, z. B. in Schwefelsäure, Nitrobenzol wie eine Base sich verhält, d. h. eine Leitfähigkeitszunahme der konzentrierten Schwefelsäure und eine kristallinische Molekularverbindung $C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$ gibt[1]), — wir finden also einen amphoteren Charakter an dem Nitrobenzol.

[1]) Cherbuliez, Helv. chim. Acta **6**, 281. 1926. Siehe auch Masson, J. chem. Soc. London **1931**, 3200; **1933**, 105. Über die Nitrogruppe NO_2 als positive Gruppe vgl. Stieglitz, J. Am. chem. Soc. **44**, 1304. 1922.

Tabelle 3. α-Nitronaphthalin $\alpha\text{-}C_{10}H_7NO_2$. (Smp. 61°.)
$M = 173{\cdot}06$. $\varkappa_0 = 1{\cdot}64$ und $1{\cdot}26 \cdot 10^{-6}$.

Die kristallinische Verbindung löst sich langsam in Hydrazin auf, die anfangs schwach gelbgefärbte Lösung geht beim Stehen in grasgrün bis tiefgrün über. Die maximale Leitfähigkeit scheint jedoch gleich nach der Auflösung sich einzustellen.

Versuchsreihe:	b	a	a	b	a	a	a	b
$c \cdot 10^4 =$	5·512	10·17	26·11	56·33	62·10	106·9	156·1	159·8
$\lambda_{beob} =$	77·5	76·1	74·5	73·2	70·6	69·2	68·6	66·7
$\lambda_{ber} =$	77·58	76·5	74·3	71·4	70·9	68·0	—	—

$$\lambda_{ber} = 80{\cdot}4 - 120\sqrt{c}.$$

Wiederum gänzlich verschieden von dem Nitrobenzol verhält sich α-Nitronaphthalin: die Grösse der λ-Werte und der Verlauf der $\lambda - \sqrt{c}$-Kurve stellen es an die Seite der typischen Monocarbonsäuren. Das Verhalten ist also dasjenige eines starken binären Hydrazoniumsalzes, und die im Nitrobenzol wenig ionisierende Nitrogruppe ist durch die Angliederung des zweiten Ringes tiefgehend gelockert, bzw zur Ionenbildung befähigt worden. Es drängt sich die Frage auf, wie überhaupt diese Nitrokohlenwasserstoffe als Elektrolyte wirken können? Die Bildung der Aciform, z. B. $C_{10}H_7NO_2 \rightarrow C_{10}H_6 = N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OH}$, und deren Übergang in das Hydrazoniumsalz

$$C_{10}H_6NOO \cdot HH_2N \cdot NH_2 \rightleftarrows C_{10}H_6NOO^- + H_3^+N \cdot NH_2$$

würde die grossen Leitfähigkeitswerte verständlich machen, weniger verständlich wäre hierbei die Leichtigkeit der Abspaltung eines aromatischen Wasserstoffs und dessen Umwandlung in ein Proton.

Es entstand die Frage: wie beeinflussen die verschiedenen Substituenten im Benzolring die Ionenbildungstendenz der Nitrogruppe?

Tabelle 4a. *p*-Nitrophenetol. $p\text{-}C_6H_4(OC_2H_5)NO_2$. Smp. 58°.
$M = 167{\cdot}08$.

Die Verbindung löst sich äusserst langsam in Hydrazin, wobei alsbald eine intensiv gelb-orange Färbung der Lösung sich bemerkbar macht. Die nach erfolgter Auflösung gemessene Leitfähigkeit sinkt aber bei weiterem Stehen der Lösung im Leitfähigkeitsgefäss.

$c \cdot 10^4 =$	4·185	16·97	0
$\lambda_{beob} =$	43·2 → 33·2	26·7 → 23·3	(84)
$\alpha =$	0·514		

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \mathbf{2{\cdot}28 \cdot 10^{-4}}.$$

Tabelle 4b. *p*-Nitroanisol $C_6H_4(OCH_3)\cdot NO_2$. Smp. 52°.
$M = 153{\cdot}06$. $\varkappa_0 = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$.

Die Substanz (7 mg in 125 cm³ Hydrazin) löst sich innerhalb 5 Minuten mit orangeroter Farbe.

$c \cdot 10^4$	3·777	λ
Zeit	1/4 Std.	15·0
"	6 "	47, daraus $\alpha = \frac{47}{85} = 0{\cdot}553$, also $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \mathbf{2{\cdot}58 \cdot 10^{-4}}$.

Tabelle 4c. *m*-Nitroanisol $C_6H_4(OCH_3)\cdot NO_2$. Smp. 38°.

Die Substanz löst sich langsam mit hellgelber Farbe.

$c \cdot 10^4$ 7·65; nach 3/4 Std. ist $\lambda = 21$,
" 6 " " $\lambda = 37$, daraus $\alpha = \frac{37}{85} = 0{\cdot}435$,
also $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \mathbf{2{\cdot}57 \cdot 10^{-4}}$
nach 18 Std. ist $\lambda = 29$.

Die Äthoxy- und Methoxygruppe wirken also verstärkend auf die Ionenbildungstendenz des Nitrobenzols, und zwar annähernd mit dem gleichen Betrage, bis zu einem Maximum der Leitfähigkeitszunahme.

Tabelle 5. *p*-Nitranilin $p\text{-}C_6H_4(NH_2)NO_2$. Smp. 146·5°.
$M = 138{\cdot}06$.

Dasselbe löst sich leicht in Hydrazin mit kanariengelber Farbe. Die Lösung gab aber selbst bei 12stündigem Stehenlassen keine nennenswerte Leitfähigkeit gegenüber dem Lösungsmittel.

Tabelle 6. *m*-Nitranilin $m\text{-}C_6H_4(NH_2)NO_2$. Smp. 114°.

Die Auflösung in Hydrazin erfolgt sehr schnell und unter intensiver Gelbfärbung. Zunächst ist keine Leitfähigkeitszunahme zu bemerken, langsam stellt sie sich aber ein, um nach etwa 40 Stunden ein Maximum zu erreichen, das dann konstant bleibt, eine Farbänderung ist dem Augenschein nach hierbei nicht eingetreten. Die Eigenleitfähigkeit des Solvens: $\varkappa_0 = 2{\cdot}27 \cdot 10^{-6}$.

$v =$	38·5	88·0	227·4	250	500	1044	∞
$\lambda_{beob} =$	2·4	3·9	7·1	7·6	10·0	12·4	etwa 87
$\alpha =$	0·0275	0·0448	0·0816	0·0873	0·1149	0·1426	—
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	2·03	2·39	3·19	3·34	2·98	2·27	—

$K = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 7a. *o*-Nitranilin $o\text{-}C_6H_4(NH_2)NO_2$. Smp. 72·5°.

Die Auflösung erfolgt relativ schnell, unter intensiver oranger Färbung. Wie beim *m*-Derivat, erfolgt die Leitfähigkeitseinstellung erst nach mehreren Stunden (nachher unter z angegeben), wobei dann das Maximum λ_v konstant bleibt.

$c \cdot 10^4 =$	3·043	11·52	24·63	101·0	241·9
$z =$	48	40	32	60	90 Std.
$\lambda_v =$	13·2	5·7	3·5	2·0	1·4
$\alpha = \frac{\lambda_v}{87} =$	0·1517	0·0655	0·0402	0·0230	0·0161
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2 \cdot c}{(1-\alpha)} =$	0·826	0·529	0·415	0·546	0·637

$$K = 0{\cdot}6 \cdot 10^{-5}.$$

Wählt man diese angenäherten K-Werte als Mass der Stärke der drei Nitraniline in Hydrazin, so ordnen sich die letzteren nach der Reihenfolge:

$$m\text{-} > o\text{-} > p\text{-}$$
$$10^5 \cdot K = 2{\cdot}7 > 0{\cdot}6 > \sim 0.$$

Für die roten und gelben Alkalisalze aus substituierten Nitranilinen nimmt A. Hantzsch die Bindung des Metallatoms zugleich mit der Hauptvalenz des Sauerstoffes der negativen Gruppe an, z. B.:

$$\begin{matrix} N & \text{———} & C_6H_4 \\ O_2 \cdots & Me \cdots & NR \end{matrix} \quad \text{(rote Salze)}^{1)}.$$

In unserem Fall dürfte wesentlich wohl eine Beanspruchung der Nitrogruppe in Frage kommen. Da die Nitraniline trotz der sauren Nitrogruppe auch in Hydrazinlösungen eine auffallend geringe Ionisation erwerben, so lässt sich die Annahme nicht ohne weiteres zurückweisen, dass zwischen der Nitro- und Aminogruppe eine Art innerer Absättigung, etwa ähnlich den amphoteren Stoffen, stattfindet, z. B. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NO_2^- \\ NH_2^+ \end{matrix}\right)$, und dass diese innere Komplexbindung allmählich durch das Lösungsmittel Hydrazin gesprengt wird, wodurch dann die zeitliche Zunahme der Leitfähigkeit und deren Konstanz, entsprechend dem jeweiligen Gleichgewichtszustand, bedingt werden.

Die Einführung der Aminogruppe hat — namentlich in der *p*-Stellung — eine Schwächung der ionoiden Nitrogruppe zur Folge. Wie wirkt die Acetylierung der Aminogruppe auf den Elektrolytcharakter?

[1]) Lieb. Ann. **492**, 78. 1932.

Tabelle 7b. *o*-Nitroacetanilid $C_6H_4\langle{NO_2 \atop NH \cdot COCH_3}$.

$M = 180{\cdot}08$. $\varkappa_0 = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$.

Die Substanz löst sich unschwer unter Gelbfärbung der Lösung und gibt sofort die Höchstwerte der Leitfähigkeit, die aber bald sich verringern.

$c \cdot 10^4$ 4·246, nach $^1/_4$ Std. ist $\lambda = 41$, daraus $\alpha = \frac{41}{83} = 0{\cdot}494$,

und $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \mathbf{2{\cdot}05 \cdot 10^{-4}}$

— nach $^1/_2$ Std. ist $\lambda = 34$

22·21 „ $^1/_4$ „ „ $\lambda = 25$, nach $^3/_4$ Std. ist $\lambda = 17$.

Das Acetylradikal in der NH_2-Gruppe hat eine erhebliche Steigerung der Elektrolytnatur hervorgerufen, dem K-Wert nach ist sogar eine Verstärkung gegenüber dem Nitrobenzol selbst eingetreten. Grössenordnungsmässig stimmt dieser K-Wert überein mit den Werten der Nitroanisole und des Nitrophenetols, nur stellt er sich hier als der Anfangswert dar, während bei den Anisolen ein zeitlicher Entwicklungsvorgang notwendig ist.

Welche Wirkung werden nun die typischen negativen Gruppen, z. B. Chlor, Hydroxyl, Carboxyl, auf die Elektrolytnatur des Nitrobenzols ausüben?

Chlorbenzol C_6H_5Cl. Als Vorversuch wurde eine Lösung von Chlorbenzol in Hydrazin auf eine etwaige Elektrolytnatur untersucht. Auch nach stundenlangem Stehen hatte sich keine Leitfähigkeit und demnach keine Umgruppierung bemerkbar gemacht. Ganz anders ist das Verhalten der nitrierten Chlorbenzole.

Nitrochlorbenzole. Beim Lösen derselben traten im Gegensatz zu Chlorbenzol starke Färbungen auf, und die Leitfähigkeit führte zu λ-Werten, die weit über diejenigen des Nitrobenzols (Tabelle 2) hinausgingen. Die Prüfung auf Chlorionen ergab ein Vorhandensein derselben, und zwar tritt die Abspaltung des Chloratoms in der Lösung am ehesten bei der *p*- und *o*-Verbindung ein, während *m*-Chlornitrobenzol am stabilsten zu sein scheint. Auch ohne Platinkontakt (ausserhalb des Leitfähigkeitsgefässes) betrug bei der *p*- und *o*-Verbindung die Chlorionenbildung nach 24 Stunden nahezu 100%.

Tabelle 8. *m*-Chlornitrobenzol *m*-$C_6H_4(Cl)NO_2$. Smp. 44°.

$M = 157{\cdot}5$.

Die Verbindung löst sich mit gelber Farbe, die in grösseren Konzentrationen bräunlichgelb wird. Das Maximum der Leitfähigkeit λ_v

stellt sich sofort ein, um nach einiger Zeit zu sinken. $\varkappa_0 = 2{\cdot}8$ und $1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	b	b	a	a	b	
$c \cdot 10^3 =$	0·5461	3·014	8·310	12·36	13·26	0
$\lambda_{beob} =$	75·0	48·4	25·7	22·5	19·4	(~ 90)

Der Verlauf der λ, c-Kurve weist auf einen binären mittelstarken Elektrolyten hin.

Tabelle 9. *o*-Chlornitrobenzol $o\text{-}C_6H_4(Cl)NO_2$. Smp. 33°.
$\varkappa_0 = 2{\cdot}8$ und $1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$.

Die anfangs gelbgefärbte Lösung nimmt allmählich eine tieforangerote Färbung an. Das Leitfähigkeitsmaximum stellt sich dabei langsam ein (z in Stunden), um mit dem allmählichen Verblassen der Farbe langsam zu sinken. Die Farbvertiefung weist auf eine Mitwirkung der Nitrogruppe bei der Elektrolytbildung hin.

Versuchsreihe:	a	b	a	b	
$c \cdot 10^3 =$	1·033	2·442	7·384	13·77	$\lambda_{ber} = 182{\cdot}5 - 160\sqrt{c}$
$z =$	48	8	24	12 Std.	
$\lambda_z =$	176·9	175·2	172·0	163·6	
$\lambda_{ber} =$	177·3	174·6	169	163·7	

Tabelle 10. *p*-Chlornitrobenzol $p\text{-}C_6H_4(Cl) \cdot NO_2$. Smp. 83°.
$\varkappa_0 = 1{\cdot}2$ und $1{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$.

Wie bei der *o*-Verbindung geht die gelbe Anfangsfarbe zeitlich in tieforangerot über; die λ-Werte nehmen allmählich zu (Zeit z in Stunden), um wieder langsam zu sinken.

Versuchsreihe:	a	b	a	b
$c \cdot 10^3 =$	0·6184	3·987	10·84	12·28
$z =$	18	6	24	17 Std.
$\lambda_z =$	128·5	127·2	114·8	101·2

Die hohen λ-Werte in Tabelle 9 und 10 hängen offenbar mit der durch Substitution entstandenen Bildung von Hydrazinhydrochlorid zusammen, — das Vorkommen der Chlorionen (siehe oben) kann ebenfalls als Stütze dieser Annahme dienen.

Es ist bemerkenswert, wie — nach der Grösse der λ-Werte — das Chlor in der *m*-Stellung das ganze System in dem *m*-Chlornitrobenzol verfestigt hat. Nach der Tendenz zur Anionenbildung ist die Reihenfolge in den Chlornitrobenzolen

$$o > p \gg m.$$

Tabelle 11. *m*-Nitrophenol $m\text{-}C_6H_4(OH)NO_2$. Smp. 96°. $M = 139{\cdot}05$. $\varkappa_0 = 1{\cdot}3$ und $1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$.

Die schwach gelblichen Kristalle lösen sich begierig in Hydrazin und bewirken schon in geringer Konzentration eine tiefe Rotfärbung. Die maximale Leitfähigkeit stellt sich sofort ein und bleibt konstant. In Hydrazindämpfen färbt sich die feste Substanz sofort tiefgelb.

Vers.-Reihe:	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
$c \cdot 10^4 =$	7·209	8·089	15·03	22·25	51·64	77·49	99·17	120·0
$\lambda_{beob} =$	84·0	83·5	82·6	81·5	78·6	76·5	75·2	74·2
$\lambda_{ber} =$	83·8	83·6	82·5	81·5	78·7	76·9	—	—

$$\lambda_{ber} = 86{\cdot}8 - 112\sqrt{c}.$$

Es ist bemerkenswert, dass trotzdem hier zwei negative Gruppen, d. h. die NO_2- und die HO-Gruppe, als Angriffspunkte für das Hydrazin dienen könnten, offenbar nur die eine derselben in Wirkung tritt, da wir für die $\lambda - c$-Kurve einen Verlauf erkennen, der nahezu identisch mit demjenigen der einbasischen Benzoesäure ($\lambda_\infty = 86{\cdot}5$) ist. Zur weiteren Kontrolle wurde noch *m*-Nitrophenolnatrium untersucht.

Tabelle 12. *m*-Nitrophenolnatrium $m\text{-}C_6H_4(NO_2)ONa$. $M = 161{\cdot}04$. $\varkappa_0 = 1{\cdot}4$ und $4{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$.

Die (nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100°) tiefbraunroten Kristalle lösen sich leicht in Hydrazin und geben eine (gegenüber Tabelle 11 etwas verminderte) rotgefärbte Lösung. Die Leitfähigkeit zeigt keinerlei Anomalien.

Vers.-Reihe:	*b*	*b*	*a*	*b*	*a*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*a*
$c \cdot 10^4 =$	7·896	12·14	20·47	26·30	27·04	38·04	41·63	47·92	52·34	64·16	83·58
$\lambda_{beob} =$	56·6	56·1	55·6	55·4	55·3	54·9	54·7	54·5	54·0	53·8	53·2
$\lambda'_{ber} =$	56·70	56·33	55·76	55·43	55·38	54·86	54·70	54·44	54·27	53·84	53·22
$\lambda''_{ber} =$	56·8	56·4	55·8	55·4	55·4	54·9	54·7	54·4	54·2	53·8	53·1

$$\lambda'_{ber} = 58{\cdot}25 - 55\sqrt{c}; \quad \lambda''_{ber} = 58{\cdot}5 - 59\sqrt{c}.$$

Parallel sei das Verhalten des typischen Salzes C_6H_5COONa mitgeteilt.

Tabelle 13. Benzoesaures Natrium C_6H_5COONa. $M = 144{\cdot}04$. $\varkappa_0 = 2{\cdot}07 \cdot 10^{-6}$.

$c \cdot 10^4 =$	1·706	6·524	18·43	26·04	47·41
$\lambda_{gef} =$	58·0	57·1	54·8	54·3	52·3
$\lambda_{ber} =$	58·0	56·8	55·0	54·3	52·4

$$\lambda_{ber} = 59{\cdot}3 - 99\sqrt{c}.$$

Beide Natriumsalze sind aus der gleichen Anzahl von Atomen (=15) zusammengesetzt und haben praktisch die gleichen Grenzwerte $\lambda_\infty = 58{\cdot}5$ bis $59{\cdot}3$.

Tabelle 14. *o*-Nitrophenolkalium $o\text{-}C_6H_4\left<{O \atop NO_2}\right|K$. $M = 177{\cdot}14$.

$\varkappa_0 = 3{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$.

Die getrockneten Kristalle lösen sich gut mit gelb-oranger Farbe und die Lösung weist ein konstantes Leitvermögen auf.

$c \cdot 10^4 =$	2·351	5·971	11·00	18·65	32·21
$\lambda_{beob} =$	72·0	71·1	70·3	69·3	68·0
$\lambda_{ber} =$	72·01	71·13	70·28	69·31	67·99

$$\lambda_{ber} = 73{\cdot}5 - 97\sqrt{c}.$$

Für den Grenzwert des Kaliumbenzoats C_6H_5COOK hatten wir $\lambda_\infty = 73{\cdot}7$ ermittelt (vgl. I. Mitt.). Beide Salze weisen die gleiche Atomzahl des Anions (=14) auf, und die Anionen haben praktisch die gleiche Beweglichkeit. Aus dem Verhalten der beiden Alkalisalze des *m*- und *o*-Nitrophenols ist zu schliessen, dass sie typische Salze einer einbasischen Säure (ähnlich den Alkalibenzoaten) sind. Wenn die Negativierung durch das Alkalimetallion an der Hydroxylgruppe Platz gegriffen hat, ist die Nitrogruppe nicht mehr fähig, in Gegenwart des Hydrazins sich zu ionisieren. Trotzdem muss aus der Farbvertiefung (vgl. insbesondere die Lösung des freien *m*-Nitrophenols in Hydrazin) geschlossen werden, dass auch die Nitrogruppe an der Salzbildung zu einem gewissen Betrage teilnimmt.

Tabelle 15. *o*-Nitrophenol-Hydrazin $o\text{-}C_6H_4\left<{OH \atop (NO_2)}\right|H_2N \cdot NH_2$.

$M = 171{\cdot}1$. $\varkappa_0 = 4{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$.

Die kristallinische „Molekularverbindung“ löst sich leicht in Hydrazin mit gelboranger Farbe und gibt ein konstantes Leitvermögen. Die Farbe dieser Lösung ist sehr ähnlich derjenigen des Kaliumsalzes.

$c \cdot 10^4 =$	2·116	8·855	14·44	26·20
$\lambda_{beob} =$	87·9(?)	84·8	84·1	82·9
$\lambda_{ber} =$	85·94	84·72	84·06	83·00

$$\lambda_{ber} = 87{\cdot}1 - 80\sqrt{c}.$$

Tabelle 16. *p*-Nitrophenol $p\text{-}C_6H_4(OH)NO_2$. $M = 139{\cdot}05$.

$\varkappa_0 = 2{\cdot}48 \cdot 10^{-6}$.

Die aus Toluol unterhalb 63° umkristallisierte Verbindung (*α*-Form) löst sich gut mit tiefgelber Farbe.

$c\cdot10^4 =$	5·074	10·75	23·3	37·61
$\lambda_{beob} =$	84·88	84·2	82·9	82·2
$\lambda_{ber} =$	84·94	84·14	82·93	82·0

$$\lambda_{ber} = 86{\cdot}7 - 78\sqrt{c}.$$

Ein Vergleich der drei isomeren Nitrophenole untereinander, in Hydrazin und in wässeriger Lösung, ergibt das folgende Bild:

	in Hydrazin		in Wasser bei 25°
	Lösungsfarbe	Dissoziationsgrad	Dissoziationskonstante
o-Nitrophenol	gelborange	$\alpha_{375} = 0{\cdot}952$	$K = 6{\cdot}8\cdot10^{-8}$
m- „	tiefrot	$\alpha_{375} = 0{\cdot}934$	$K = 5{\cdot}3\cdot10^{-9}$
p- „	tiefgelb	$\alpha_{375} = 0{\cdot}953$	$K = 7\cdot10^{-8}$

Die in Wasser so ausserordentlich schwachen Nitrophenole sind in Hydrazinlösungen typisch starke binäre Elektrolyte, deren Alkalisalze (in Hydrazin) ebenfalls $\alpha_{375} = 0{\cdot}936 - 0{\cdot}947$ aufweisen.

Tabelle 17. *m*-Nitrobenzoesäure $m\text{-}C_6H_4(NO_2)COOH$.
Smp. 141°. $M = 167{\cdot}05$. $\varkappa_0 = 3{\cdot}18$ und $3{\cdot}2\cdot10^{-6}$.

Die Säure löst sich leicht in Hydrazin unter schwacher Gelbfärbung der Lösung, d. h. es entsteht zuerst das normale Hydrazinsalz $C_6H_4(NO_2)COOH\cdot H_2NNH_2$. Das Leitvermögen ist zeitlich veränderlich (die unten mitgeteilten λ-Werte wurden gleich nach der Einwaage, nach Verlauf von $^1/_4$ Stunde gefunden). Nach einem langsamen Ansteigen fallen sie weiterhin ab.

Vers.-Reihe:	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*
$c\cdot10^4 =$	5·463	8·472	9·208	18·35	21·13	35·08	51·05	61·32	89·1
$\lambda_{beob} =$	89·2	87·8	88·0	83·7	84·5	81·0	81·5	79·3	77·7
$(\lambda_{ber} =$	—	—	—	83·3	83·0	81·48	80·15	79·39	77·62)

$$(\lambda_{ber} = 88 - 110\sqrt{c}.)$$

Der zu den grösseren Konzentrationen gehörige Kurvenast gibt deutlich das Verhalten eines binären Elektrolyten wieder, entspricht also dem für nitrobenzoesaures Hydrazin zu erwartenden Verlauf. In höheren Verdünnungen ($v > 500$ Liter) tritt aber auch die Nitrogruppe mitwirkend auf. Man erkennt dies an der zeitlichen Zunahme der Leitfähigkeit, der nachher (infolge chemischer Umsetzung) eine Abnahme folgt.

$c\cdot10^4$	λ nach $^1/_2$ Stunde	λ nach 48 Stunden	λ nach 96 Stunden
6·549	87·2	112·4	abnehmend

Tabelle 18. *p*-Nitrobenzoesäure $p\text{-}C_6H_4(NO_2)COOH$.
Smp. 239°. $\varkappa_0 = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$.

Die Säure löst sich zunächst farblos in Hydrazin, doch schon nach etwa 10 Minuten nimmt die Lösung eine Rotfärbung an, die nach 24 Stunden sich in orange gewandelt hat.

$c \cdot 10^4 =$	6·896	15·93	70·94
$\lambda_{beob} =$	106·2	89·7	77·6
$z =$	48	24	$^1/_2$ Std.

Augenscheinlich wirkt anfangs und in grossen Konzentrationen nur die Carboxylgruppe, um in grösseren Verdünnungen und beim Stehen auch die Nitrogruppe an der Ionenbildung teilnehmen zu lassen.

Tabelle 19. *o*-Nitrobenzoesäure $o\text{-}C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown COOH\end{matrix}$. $M = 167{\cdot}05$.
Smp. 148°. $\varkappa_0 = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$.

Die Säure löst sich leicht in Hydrazin; die Lösung ist farblos (nur in sehr konzentrierten Lösungen tritt eine schwache Gelbfärbung auf), das Leitvermögen ist praktisch konstant.

$c \cdot 10^4 =$	3·422	7·068	16·51	30·03
$\lambda_{beob} =$	83·9	84·1	81·9	79·9
$\lambda_{ber} =$	84·76	83·69	81·84	79·97

$$\lambda_{ber} = 87{\cdot}2 - 132\sqrt{c}.$$

Die drei Nitrobenzoesäuren verhalten sich darin übereinstimmend, dass sie zuerst nur als einbasische Elektrolyte wirken, und zwar (als farblose Lösungen) nur durch die Carboxylgruppe. Je nach dem Ort der Nitrogruppe tritt dann zeitlich noch eine teilweise Aktivierung der Nitrogruppe hinzu, was äusserlich durch eine Farbvertiefung der Lösung erkenntlich wird, scheinbar am ehesten bei der *p*-Säure, dann bei der *m*-Säure, am langsamsten bei der *o*-Nitrobenzoesäure.

Bemerkenswert ist die nivellierende Wirkung des Hydrazins auf die in Wasser so verschieden starken Verbindungen (K = Dissoziationskonstante):

Lösungsmittel	$m\text{-}C_6H_4(NO_2)OH$	C_6H_5COOH	$m\text{-}C_6H_4(NO_2)COOH$	$o\text{-}C_6H_4(NO_2)COOH$
Hydrazin	$\alpha_{375} = 0{\cdot}934$	0·933	0·936	0·922
Wasser	$K = 5{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$	$6{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$

Die Nitrogruppe ist (in Hydrazin) für den Dissoziationsgrad der Benzoesäure praktisch ohne Bedeutung, ebenso erweisen sich die

Carboxyl- und Hydroxylgruppe als gleichwertig, in wässerigen Lösungen jedoch unterscheiden sich die K-Werte für Nitrophenol und die o-Nitrobenzoesäure etwa um 10^6.

Nunmehr sollte die Frage geprüft werden, ob und in welchem Grade die Nitrogruppe der Nitrobenzoesäuren aktiviert wird, wenn die Carboxylgruppe kein Proton bilden kann, d. h. aus $-COOH$ in $-COOCH_3$ übergeführt worden ist?

Tabelle 20. m-Nitrobenzoesäure-methylester
m-$C_6H_4(NO_2)COOCH_3$. Smp. 78°. $M = 181{\cdot}06$.

Der Ester ist verhältnismässig leicht löslich in Hydrazin, und zwar erteilt er der Lösung eine braune bis tiefbraune Farbe (vgl. dazu die freie Säure). Die Leitfähigkeit ist sofort konstant. Die Eigenleitfähigkeit war $\varkappa_0 = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ bei $t = 0°$.

$c \cdot 10^4 =$	14·23	23·57	40·87	70·36	109·1
$\lambda_{beob} =$	73·3	70·9	68·3	65·2	61·7 (?)
$\lambda_{ber} =$	73·33	71·18	68·35	64·6	—

$$\lambda_{beob} = 80{\cdot}5 - 190\sqrt{c}.$$

Die Carboxylgruppe ist durch das CH_3-Radikal blockiert, doch die Nitrogruppe ist nunmehr zur Ionenbildung befähigt, und die Gesamtmolekel betätigt sich sogleich als ein binärer Elektrolyt. Bemerkenswert ist die starke Farbvertiefung: die freie Säure gibt schwachgelbe, der Ester aber braungefärbte Lösungen, ähnlich dem m-Nitrophenol.

Tabelle 21. p-Nitrobenzoesäure-methylester
p-$C_6H_4(NO_2)COOCH_3$. Smp. 96°.

Der (durch HCl aus Säure und Methylalkohol dargestellte, aus Methylalkohol umkristallisierte und bei 75° im Vakuum getrocknete) Ester ist in Hydrazin gut löslich und liefert schon bei geringen Konzentrationen eine tiefrote Lösung, welche jedoch nach einiger Zeit abblasst, — die Leitfähigkeit nimmt ebenfalls zeitlich ab. Zur Orientierung geben wir die nachstehenden Messungen.

$c \cdot 10^4$	Zeit	λ_v
8·191	7 Std.	68.0
85·90	1 Std.	51·9

Beim Vergleich der beiden Ester bei annähernd gleichen Konzentrationen sieht man, dass die m-Verbindung ein besserer Elektrolyt ist als der p-Ester.

Tabelle 22. *o*-Nitrobenzoesäuremethylester $o\text{-}C_6H_4\langle^{NO_2}_{COOCH_3}$.

$M = 181{\cdot}06$. $\varkappa_0 = 4{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$.

Der (flüssige) Ester wurde im Vakuum fraktioniert destilliert; er löst sich mit mässiger Geschwindigkeit in Hydrazin, wobei die Lösung intensiv (etwas schmutzig orange) gefärbt wird. Das Leitvermögen nimmt zeitlich ab:

$c \cdot 10^4 =$	8·193	14·41		21·9
$z =$	1/4	1/2	18	1/2 Std.
$\lambda =$	73·8	69·7	63·4	62·2

Dass die Nitrogruppe in Wirksamkeit getreten ist, ersieht man aus dem Farbumschlag der Lösung, und zwar von hellgelb der freien Säure in intensiv orange des Esters. Die Ionenbeweglichkeiten der drei isomeren Ester dürften annähernd gleich sein, die Stabilität des *m*-Nitroesters übertrifft aber diejenige des *p*- und *o*-Nitrobenzoesäuremethylesters.

In der nachstehenden Zusammenstellung haben wir versucht, durch angenäherte Zahlenwerte für die klassischen Dissoziationsgrade den Einfluss zu veranschaulichen, den die chemisch verschieden zusammengesetzten Substituenten auf die Ionisationstendenz der Nitrogruppe ausüben:

m-Stellung:

$C_6H_4\langle^{NO_2}_{COOH}$	$C_6H_4\langle^{NO_2}_{OH}$	$C_6H_4\langle^{NO_2}_{COOCH_3}$	$C_6H_4\langle^{NO_2}_{OCH_3}$	$C_6H_4\langle^{NO_2}_{NH_2}$	$C_6H_4\langle^{NO_2}_{NH(COCH_3)}$
$\alpha_{1300} = \frac{85}{88} = 0{\cdot}966$	$\frac{83{\cdot}7}{86{\cdot}8} = 0{\cdot}964$	$\frac{75{\cdot}2}{80{\cdot}5} = 0{\cdot}934$	$\frac{21}{85} \gg 0{\cdot}25$	$\frac{13{\cdot}5}{87} \sim 0{\cdot}16$	—
Farbe der Lösung: schwachgelb	tiefrot	braun	hellgelb	tiefgelb	—

o-Stellung:

$\alpha_{2400} = \frac{84{\cdot}5}{87{\cdot}2} = 0{\cdot}970$	$\frac{85{\cdot}5}{87{\cdot}1} = 0{\cdot}982$	$\frac{77}{80{\cdot}5} \leqslant 0{\cdot}957$	—	$\frac{11}{87} \sim 0{\cdot}13$	$\frac{41}{83} \leqslant 0{\cdot}50$
Farbe der Lösung: nahezu farblos	gelborange	tieforange	—	orange	gelb

p-Stellung

$\alpha_{2400} =$ (ternär)	$\frac{85{\cdot}1}{86{\cdot}7} = 0{\cdot}981$	$\leqslant 0{\cdot}96$	$\frac{13}{85} \gg 0{\cdot}15$	$\gg 0$	—
Farbe der Lösung: anfangs farblos	tiefgelb	tiefrot	tieforange	kanariengelb	—

Geht man von Nitrobenzol aus und nimmt als Grundlage für dessen Dissoziationskonstante die nach einiger Zeit sich einstellenden Maximal-Leitfähigkeitswerte, so kann man vergleichsweise die Dissoziationskonstanten der anderen tabellierten Verbindungen, ebenfalls für die λ-Maximalwerte berechnet, gegenüberstellen. Es ergeben sich dann folgende Abstufungen für die obigen Verdünnungen ($v = 1300$ bzw. 2400):

	$m\text{-}C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{COOH}$	$C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{OH}$	$C_6H_4{}^{NO_2}_{COOCH_3}$	$C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{OCH_3}$
$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$

	$C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{H}$	$C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{NH_2}$	$o\text{-}C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{NH(CO \cdot CH_3)}$
$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	**$1{\cdot}05 \cdot 10^{-4}$**	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$

Schwächend auf die Dissoziation der Nitrogruppe im Nitrobenzol ($K = 1{\cdot}05 \cdot 10^{-4}$) wirkt die NH_2-Gruppe, und erhöhend wirken: $NH(COCH_3) < (OCH_3) < (COOCH_3) < OH(= COOH)$.

B. Dinitroverbindungen.

Als typische Beispiele für diesen Verbindungstypus kamen die isomeren Dinitrobenzole in Betracht. Die Dinitrobenzole sind sehr leicht löslich in Hydrazin, diese Lösungen weisen tiefe Färbungen auf und zeigen hohe und konstant bleibende Leitfähigkeitswerte, selbst nach stundenlangem Stehen der Lösungen bei 0° änderte sich kaum das Leitvermögen.

Tabelle 23. *o*-Dinitrobenzol $o\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$. Smp. 118·5°. $M = 168{\cdot}05$.

Das aus Alkohol umkristallisierte und bei 100° im Vakuum getrocknete *o*-Dinitrobenzol löst sich in Hydrazin mit tief kaffeebrauner Farbe. Die Lösung gibt gleich konstante Leitfähigkeitswerte. Eigenleitfähigkeit des Hydrazins $\varkappa_0 = 5{\cdot}1$ und $2{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$.

Vers.-Reihe:	b	b	a	a	a	b	a	b	a
$c \cdot 10^4 =$	2·430	7·08	8·06	17·78	41·30	47·75	61·00	80·35	92·00
$\lambda_{beob} =$	165·0	160·6	161·6	157·2	152·8	149·2	(150·3)	146·0	(147·2)
$\lambda_{ber} =$	165·3	162·0	161·5	157·35	150·7	149·3	—	146·0	—

$$\lambda_{ber} = 170 - 300\sqrt{c}.$$

Tabelle 24. *m*-Dinitrobenzol $m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$. Smp. 91°.
$\varkappa_0 = 3{\cdot}6$ und $1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$.

Das (bei 78° im Vakuum getrocknete) *m*-Dinitrobenzol löst sich leicht mit kaliumpermanganatähnlicher Farbe in Hydrazin, die Lösung ist schon in geringer Konzentration tiefviolett gefärbt und zeigt (nach ¹/₄ bis ¹/₂ Stunde) konstantes Leitvermögen.

Vers.-Reihe:	a	a	a	a	b	b	b	b	b
$c \cdot 10^4 =$	4·379	9·831	15·54	34·63	76·8	96·7	134·0	150·5	188·8
$\lambda_{beob} =$	174·9	168·1	160·1	155·2	138·2	(135)	128·8	126·4	123·0
$\lambda_{ber} =$	173	168	164	155·5	—	—	—	—	—

$$\lambda_{ber} = 182 - 450\sqrt{c}.$$

Versuche, aus der tiefgefärbten Lösung etwa eine Verbindung durch indifferente Fällungsmittel fest auszuscheiden, verliefen ergebnislos. Ferner wurde die violette Lösung stundenlang auf 0° gehalten und danach in Eiswasser gegossen: reines *m*-Dinitrobenzol fiel dabei aus und konnte nahezu quantitativ zurückgewonnen werden. Eine chemische Umsetzung oder Bildung einer stabileren Verbindung des Dinitrokörpers mit Hydrazin dürfte hiernach für die intensive Färbung und grosse Leitfähigkeit der Lösung (bei $t = 0°$) nicht als Bedingung in Frage kommen. Dann wurden Überführungsversuche mit der tiefvioletten Lösung in einem U-förmigen Gefäss (mit blanken Platinelektroden) angestellt: das farbige Ion wanderte zur Anode und der Schenkel mit der Kathode blasste ab[1]).

Tabelle 25. *p*-Dinitrobenzol $p\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$. Smp. 172°.
$\varkappa_0 = 2{\cdot}1$ und $2{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$.

Die Lösung in Hydrazin ist orangerot gefärbt.

Vers.-Reihe:

$c \cdot 10^4 =$	3·331	5·10	5·72	11·76	17·82	25·16	25·17	37·33	40·02	76·0
$\lambda_{beob} =$	(185·4)	182·4	181·0	173·8	170·0	166·6	166·4	160·8	160·4	151·6
$\lambda_{ber} =$	—	—	—	173·8	170·2	166·6	166·6	161·7	160·7	150·0

$$\lambda_{ber} = 189{\cdot}2 - 450\sqrt{c}.$$

[1]) In diesem Zusammenhang sei auf die Untersuchungen des *m*-Dinitrobenzols in flüssigem Ammoniak ($t = -33{\cdot}5°$) verwiesen: Die Lösungen sind blau bis purpurfarbig, gute Stromleiter, und bei den Überführungsversuchen sammelte sich der gefärbte Bestandteil an der Anode an (FIELD, GARNER und SMITH, J. chem. Soc. London **127**, 1232. 1925). — Erwähnt sei noch, dass die in Hydrazinlösungen elektrolytisch gleichartigen Dinitrobenzole ganz verschiedene Dipolmomente haben:

	o-Dinitro-	*m*-Dinitro-	*p*-Dinitrobenzol
$\mu \cdot 10^{18} =$	6·00	3·78	0

Vergleichen wir die λ_∞-Werte der drei Dinitrobenzole mit denjenigen der Mononitroverbindungen, z. B. Nitrophenol, α-Nitronaphthalin oder Nitrobenzoesäureester, so erkennen wir sogleich, dass hier die verdoppelten λ-Werte entgegentreten, also an jeder Molekel zwei ionenbildende Gruppen, d. h. beide NO_2-Gruppen zur Tätigkeit gebracht worden sind. Die drei Dinitrobenzole verhalten sich also wie typische Elektrolyte mit zwei sauren Gruppen, wobei die letzteren weitgehend am Dissoziationsvorgang teilnehmen.

Parallel wurden Phthalsäuren gemessen, um an diesen typischen ternären Benzolderivaten Vergleichswerte für den Verlauf der $\lambda-c$-Kurve und die Dissoziationstendenz zu haben.

Tabelle 26. *o*-Phthalsäure $o\text{-}C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$. $M = 166{\cdot}05$.

$\varkappa_0 = 2{\cdot}46 \cdot 10^{-6}$.

Diese Säure ist in Hydrazin sehr leicht löslich, die farblose Lösung gibt sogleich konstante Leitfähigkeitswerte.

molek. $c \cdot 10^4 =$	2·916	4·919	8·128	17·65	24·39
$\lambda_{beob} =$	184·4	177·1	168·4	151·7	145·6
$\lambda_{ber} =$	184·3	177·6	169·0	151·9	142·3

molek. $\lambda_{ber} = 206{\cdot}5 - 1300\sqrt{c}$.

Tabelle 27. Primäres phthalsaures Kalium

$o\text{-}C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOK\end{matrix}$. $M = 204{\cdot}14$. $\varkappa_0 = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$.

molek. $c \cdot 10^4 =$	1·568	4·383	7·812	16·04	25·70	37·64
$\lambda_{gef} =$	175·2	162·5	152·1	135·0	124·3	116·2
$\lambda_{ber} =$	175·14	162·6	152·15	134·2	118·3	—

molek. $\lambda_{ber} = 193{\cdot}8 - 1490\sqrt{c}$.

Um zu prüfen, wie die verschiedene Stellung der Carboxylgruppen die λ-Werte beeinflusst, wurde auch die Terephthalsäure untersucht.

Tabelle 28. Terephthalsäure $HOOC\langle\quad\rangle COOH$.

$M = 166{\cdot}05$. $\varkappa_0 = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$.

Die aus Alkohol umkristallisierte und bei 75° (im Vakuum über Phosphorpentoxyd) getrocknete Säure löst sich leicht (und farblos) in Hydrazin.

$c \cdot 10 =$	1·915	6·572	10·72	15·12	25·01
$\lambda_{beob} =$	192·6	186·6	182·8	178·0	172·1
$\lambda_{ber} =$	195·1	187·0	182·3	178·1	170·5

$\lambda_{ber} = 204{\cdot}5 - 680\sqrt{c}$.

Augenscheinlich ist die *p*-Verbindung stärker dissoziiert als die *o*-Säure.

Die Grenzwerte der Molarleitfähigkeit liegen hier also in ähnlichen Gebieten wie bei den Dinitrobenzolen. Der Vergleich der „Stärke" der Nitro- mit der Carboxylgruppe ergibt das interessante Resultat, dass die NO_2-Gruppe weit stärker wirkt als die $COOH$-Gruppe, wobei die Stellung der Nitrogruppen im Benzolring ebenfalls von Einfluss ist (als Verdünnung wurde $v = 500$ Liter gewählt):

	o-Dinitro- >	*m*-Dinitro- ≤	*p*-Dinitrobenzol >
a-Konstanten:	300	450	450
Dissoziationsgrad α_{500}:	$\frac{156{\cdot}6}{170} = 0{\cdot}921$	$\frac{159}{182} = 0{\cdot}873$	$\frac{169{\cdot}1}{189{\cdot}2} = 0{\cdot}894$

>	*o*-Phthalsäure <	*p*-Phthalsäure
a-Konstanten:	1300	680
Dissoziationsgrad α_{500}:	$\frac{149{\cdot}4}{206{\cdot}3} = 0{\cdot}723$	$\frac{174{\cdot}1}{204{\cdot}5} = 0{\cdot}851$

Wir wollen die „Stärke" der Dicarbonsäuren in dem Lösungsmittel Hydrazin mit derjenigen in dem Lösungsmittel Wasser vergleichen: in beiden Fällen haben wir es ja mit der Entbindung der Protonen aus den gleichen Säuremolekülen in den „basischen" Medien $H_2N \cdot NH_2$ und H_2O — unter Solvatation der Protonen zu $H_2N \cdot NH_3$ bzw. H_3O^+ — zu tun.

	In Hydrazin		In Wasser	
		$\alpha_{500} =$	$K \cdot 10^2$	α_{512}
o-Phthalsäure	$\lambda = 206{\cdot}5 - \mathbf{1300}\sqrt{c}$	0·723	0·12	$\frac{202}{401} = 0{\cdot}504$
Saures *K*-Phthalat	$\lambda = 193{\cdot}8 - \mathbf{1490}\sqrt{c}$	0·656	—	—
Terephthalsäure	$\lambda = 204{\cdot}5 - \mathbf{680}\sqrt{c}$	0·851	0·015	—
Maleinsäure	$\lambda = 215 - \mathbf{1250}\sqrt{c}$	0·739	1·3	$\frac{339}{401} = 0{\cdot}844$
Fumarsäure	$\lambda = 215{\cdot}7 - \mathbf{600}\sqrt{c}$	0·876	0·09	$\frac{191}{401} = 0{\cdot}476$

Das Hydrazin entfaltet eine grössere Protonenaffinität den Carbonsäuren gegenüber als Wasser, demnach sind die in Wasser weniger starken Säuren in Hydrazinlösungen stärker dissoziiert.

Für wässerige Lösungen hat sich die allgemeingültige Regel ergeben, dass die Dissoziationskonstante solcher Dicarbonsäuren um so grösser ist, je näher die zwei Carboxylgruppen einander sind. Hier in Hydrazinlösungen, finden wir das umgekehrte Verhalten: sowohl auf Grund der *a*-Konstanten (in der Gleichung $\lambda = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$), als auch nach der Grösse der klassischen Dissoziationsgrade ($\alpha_{500} = \lambda_{500}/\lambda_\infty$) ist zu

folgern, dass die zwei *COOH*-Gruppen in der Ortho-Stellung am Benzolring, ebenso wie in der cis-Stellung (der geometrisch isomeren Dicarbonsäuren) die Dissoziation nicht unwesentlich schwächen, bzw. dass die Para-Stellung, sowie die trans-Konfiguration die Dissoziation begünstigt. Nimmt man das Verhalten in Wasser als Grundlage an, so ist man versucht, das abweichende Verhalten in Hydrazin z. B. auf die gelegentlich vertretene Konfiguration $C_6H_4\left\{\begin{matrix} C(OH)_2 \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$ der Phthalsäure und $\begin{matrix} CH\cdot C(OH)_2 \\ \| \\ CH\cdot CO \end{matrix}\rangle O$ der Maleinsäure (nach ANSCHÜTZ) zurückzuführen, da hier nicht vom Carboxyl, sondern vom schwächer sauren Hydroxyl das Proton H^+ abdissoziieren müsste.

Tabelle 29. Dinitroanisol 1,3,5-$C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2$.
Smp. 106°. $M = 198{\cdot}06$.

Diese Verbindung wird bereits durch Hydrazindämpfe leuchtend blau gefärbt; die Lösung ist von der Farbe der wässerigen Kupfersulfatlösung. Das Leitvermögen ist konstant. $\varkappa_0 = 4{\cdot}9\cdot10^{-6}$.

$c\cdot10^4 =$	1·58	2·802	7·645	16·19
$\lambda_{\text{beob}} =$	173·4	171·0	163·8	157·1
$\lambda_{\text{ber}} =$	173·46	171·0	164·4	156·9

$$\lambda_{\text{ber}} = 181 - 600\sqrt{c}.$$

Das Dinitroanisol verhält sich ebenso zweibasisch wie das 1,3-Dinitrobenzol, scheinbar ist aber durch die Einführung der Methoxylgruppe das *m*-Dinitrobenzol in seiner Dissoziationsfähigkeit etwas geschwächt worden, da der *a*-Wert von 450 auf 600 angestiegen ist.

Ein abweichendes Verhalten zeigen die nachstehenden Dinitronaphthaline $C_{10}H_6(NO_2)_2$.

Tabelle 29. 1,5-(*α*)Dinitronaphthalin (NO_2 / NO_2). Smp. 214°.
$M = 218{\cdot}06$.

Dieses Dinitronaphthalin (aus Benzol nahezu farblos) löst sich ausserordentlich langsam in Hydrazin, und zwar mit gelber bis orangegelber Farbe, je nach der Konzentration. Die den Hydrazindämpfen ausgesetzte Substanz färbt sich braungelb und löst sich dann erheblich

leichter. Eine Inkonstanz des Leitvermögens wurde nicht beobachtet. $\varkappa_0 = 2{\cdot}25$ und $2{\cdot}09 \cdot 10^{-6}$.

Vers.-Reihe:	*a*	*b*	*a*	*a*	*b*
$c \cdot 10^4 =$	13·45	15·55	38·29	85·84	105·9
$\lambda_{beob} =$	71·5	70·9	67·1	64·0	63·3
$\lambda_{ber} =$	71·55	71·06	67·11	61·7	—

$$\lambda_{ber} = 78{\cdot}0 - 176\sqrt{c}.$$

Augenscheinlich ist es hier nur eine der beiden Nitrogruppen, die ionogen wirkt.

Tabelle 30. 1,8-(β)Dinitronaphthalin (NO_2 NO_2). Smp. 171°.

$$\varkappa_0 = 2{\cdot}24 \cdot 10^{-6}.$$

Diese aus Benzol in hellgelben Kristallen erhaltene Verbindung löst sich schneller in Hydrazin als das α-Isomere, die Lösung ist schon in grossen Verdünnungen tiefbraunrot, und die Leitfähigkeit hält sich konstant.

$c \cdot 10^4 =$	10·54	19·14	49·19	94·56	134·08
$\lambda_{beob} =$	76·3	75·6	73·5	71·8	70·8
$\lambda_{ber} =$	76·47	75·56	73·42	71·22	—

$$\lambda_{ber} = 79{\cdot}1 - 81\sqrt{c}.$$

Auch dieser Körper verhält sich wie eine einwertige Säure, von den beiden Nitrogruppen ist — im Gegensatz zu den Dinitrobenzolen — nur die eine Gruppe wirksam. Zu beachten ist hierbei, dass die Nitrogruppen im Dinitrobenzol an ein und demselben Ring wirken, während sie in den Dinitronaphthalinen auf beide Ringe verteilt sind. Die „Stärke" der mono- und dinitrierten Naphthaline lässt sich mit Hilfe der a-Konstanten und der Dissoziationsgrade $\alpha = \lambda_v / \lambda_\infty$ angeben, wobei wir die Verdünnung $v = 375$ wählen, um einen Vergleich mit einer typischen Säure und einem Phenol, sämtlich einbasisch, durchführen:

	α-Nitronaphthalin	α-Dinitronaphthalin	β-Dinitronaphthalin
a-Konstante =	120	176	81
$\alpha_{375} =$	$\frac{74{\cdot}2}{80{\cdot}4} = 0{\cdot}923$	$\frac{69{\cdot}0}{78{\cdot}0} = 0{\cdot}885$	$\frac{74{\cdot}91}{79{\cdot}1} = 0{\cdot}947$

	Benzoesäure	m-Nitrophenol
a-Konstante =	110	125
$\alpha_{375} =$	$\frac{80{\cdot}8}{86{\cdot}5} = 0{\cdot}934$	$\frac{80{\cdot}95}{87{\cdot}4} = 0{\cdot}926$

Die beiden Dinitronaphthaline sind verschieden stark, und zwar ist das β-Dinitronaphthalin erheblich dissoziationsfähiger als die α-Verbindung.

Tabelle 31. 1,2,4-Dinitrophenolkalium $NO_2\langle\quad\rangle OK$, NO_2.

$M = 222{\cdot}4$.

Die (im Vakuum bei 50° getrocknete gelbe) Verbindung löst sich leicht in Hydrazin, die Lösung ist gelbgefärbt und ergibt sogleich eine konstante Leitfähigkeit. $\varkappa_0 = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$.

$c \cdot 10^4 =$	1·088	5·389	8·412	16·09	20·06
$\lambda_{\text{beob}} =$	169	153·2	145·7	135·4	129·9
$\lambda_{\text{ber}} =$	167·3	153·4	147·2	135·2	130·1

$$\lambda_{\text{ber}} = 178{\cdot}5 - 1080\sqrt{c}.$$

Auffallend ist die geringe Färbung: die ähnlich gebauten Verbindungen mit den zwei Nitrogruppen in meta-Stellung (m-Dinitrobenzol und 1,3,5-Dinitroanisol) geben blaue bis violette Lösungen; im Zusammenhang mit dieser Farbanomalie steht nun das elektrolytische Verhalten des vorstehenden Salzes, indem nur die eine der beiden Nitrogruppen in Wirkung zu treten scheint, bzw. von den drei negativen Gruppen nur zwei zur Ionisation befähigt sind. Dieses Verhalten erinnert einerseits an dasjenige der Nitrophenole, andererseits an das Verhalten der o-Nitrobenzoesäure (deren Lösung nahezu farblos ist) — in beiden Fällen hatten wir einbasische Elektrolyte in der Hydrazinlösung, obgleich zwei ionogene Gruppen (d. h. die HO- und NO_2-Gruppe) in den Molekeln vorhanden sind. Nehmen wir hiernach an, dass die zu dem Hydroxyl (bzw. Carboxyl) in ortho-Stellung befindliche Nitrogruppe blockiert ist, so erscheint in dem 1,2,4-Dinitrophenol die in para-Stellung befindliche als verantwortlich für die zweibasische Natur der Gesamtmolekel. Für die para-Stellung spricht die geringe Farbvertiefung, während der binäre Elektrolyt o-Nitrophenolkalium eine orangegelbe Lösung lieferte. Wie beteiligt sich nun die in para-Stellung befindliche Nitrogruppe an dem Zustandekommen des ternären Elektrolyten $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OK$? Die gelbgefärbten Lösungen lassen die Annahme einer chinoidartigen Bindung — unter gleichzeitiger Abgabe eines aromatischen Wasserstoffes für die Protonbildung bzw. des Kations $H^+ \cdot H_2N \cdot NH_2$ — als wenig wahrscheinlich, erscheinen, da gerade die Farbvertiefung ursächlich mit chinoiden

Umlagerungen verknüpft wird. Als einfachstes Schema für die Ionisation des Dinitrophenolkaliums erscheint daher das folgende:

$$H_2N \cdot NH_2 \cdot \left[O_2N \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} O \\ NO_2 \end{matrix} \right. \right]^- K^+.$$

Die verschiedene Dissoziationstendenz bei $v = 500$ wird durch die nachstehende Zusammenstellung veranschaulicht:

	$o\text{-}C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} COOK \\ COOH \end{matrix} \right.$	$1,2,4\text{-}C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} OK \\ (NO_2)_2 \end{matrix} \right.$	$o\text{-}C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.$
$\lambda_\infty =$	193·8	178·5	206·5
$\alpha_{500} =$	0·656	0·731	0·723

	$o\text{-}C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} \right.$	$1,3\text{-}C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} \right.$	$1,3,5\text{-}C_6H_3(OCH_3) \left\langle \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} \right.$
$\lambda_\infty =$	170	182	181
$\alpha_{500} =$	0·921	0·873	0·851

Man vergleiche die Kaliumsalze, sowie die freien *o*-Verbindungen miteinander.

Augenscheinlich sind die Dinitrokörper bessere Elektrolyte als die Dicarbonsäure. Bemerkenswert ist der Unterschied in den Grenzwerten λ_∞; eindeutig sind die Ionen der Dicarbonsäure, und zwar $C_6H_4(COO)_2^{2-}$ und $2H^+$ (bzw. solvatisiert als $H^+ \cdot H_2NNH_2$). Wollte man für die Dinitrokörper in ähnlicher Weise eine Protonenabspaltung vom Benzolring voraussetzen, so würde das Anion weniger Atome enthalten, also eine grössere Beweglichkeit haben müssen, als das $C_6H_4(COO)_2^{2-}$-Ion. Hingewiesen sei noch auf die starke Streuung der α_{500}-Werte der tabellierten Verbindungen. Das erhebliche Zurückbleiben der α-Werte für die Dicarbonsäuren (siehe auch Tabellen 26 bis 28) weist auf eine stufenweise Dissoziation hin.

C. Trinitroverbindungen.

Zuerst galt es, einen Einblick in den Verlauf der Leitfähigkeitswerte und einen Anhaltspunkt für die Grösse der Grenzwerte von typischen dreibasischen Elektrolyten in Hydrazin zu gewinnen. Es wurde daher eine Tricarbonsäure (Hemimellithsäure) untersucht.

Tabelle 32. Hemimellithsäure $C_6H_3(COOH)_3$ [1,2,3].
$M = 210·05$. $\varkappa_0 = 1·74 \cdot 10^{-6}$.

Vers.-Reihe:	a	b	a	b	a	b	a
$c \cdot 10^4 =$	2·982	3·006	6·053	7·973	12·13	17·82	24·66
$\lambda_{gef} =$	225·3	223·6	200·8	190·3	177·3	164·4	155·3
$\lambda_{ber} =$	225·1	224·9	201·8	190·2	169·3	—	—

$$\lambda_{ber} = 280·0 - 3180\sqrt{c}.$$

In der Reihe Mono- → Di- → Tricarbonsäure steigen die Grenzwerte der Molarleitfähigkeit folgendermassen an:

	Benzoesäure	o-Phthalsäure	Hemimellithsäure
	C_6H_5COOH	$C_6H_4(COOH)_2$	$C_6H_3(COOH)_3$
$\lambda_\infty =$	86·5	206·5	280·0
Verhältnis	1	2·38	3·24

Tabelle 33. 1,3,5-Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$, symmetrisch, Smp. 122°. $M = 213{\cdot}05$. $\varkappa_0 = 5{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$.

Die (aus Alkohol umkristallisierte und im Vakuum bei 75° über P_2O_5 getrocknete) Verbindung löst sich begierig in Hydrazin und gibt schon in geringsten Konzentrationen eine eosinfarbige Lösung, die in grösseren Konzentrationen orangegelb und fluoreszierend ist. Dampfförmiges Hydrazin färbt die feste Substanz zunächst violett. Das Leitvermögen ist konstant.

$c \cdot 10^4 =$	1·874	5·253	10·01	20·71
$\lambda_{beob} =$	242·4	216·3	199·0	183·8
$\lambda_{ber} =$	242·8	219·7	197·9	164·8

$$\lambda_{ber} = 277 - 2500\sqrt{c}.$$

Das symmetrische Trinitrobenzol gibt bekanntlich auch mit wässerigen Alkalien orangerote Färbungen; die Annahme liegt nahe, dass es sich hier um ähnliche Vorgänge handelt wie in der Hydrazinlösung.

Das Molekularleitvermögen der mono-, di- und trinitrierten Benzole steigt in folgender Reihe:

	$C_6H_5(NO_2)$	$C_6H_4(NO_2)_2$ [1:3]	$C_6H_3(NO_2)_3$ [1:3:5]
λ_∞	$\simeq 89$	$= 178{\cdot}2$	277
Elektrolytnatur	schwach	stark	stark
λ_∞-Verhältnis	= 1 gesetzt : einbasisch	2·0 : zweibasisch	3·1 dreibasisch
Farbe der Lösung	kanariengelb	violett	violett bzw. orangegelb
Mit primären Aminen als feste Mol.-Verbindungen	keine	rote bis tiefschwarze Mol.-Verbindungen	rote bis braunschwarze Mol.-Verbindungen[1]

Die Grenzwerte λ_∞ steigen also von dem Mono- zu Di- zu Trinitrobenzol in ähnlichen Masszahlen an wie bei der Mono-, Di- und Tricarbonsäure des Benzols. Interessant ist der Zusammenhang zwischen der Elektrolytnatur in Hydrazinlösung und der Existenz und Farbe der festen „Molekularverbindungen" der Nitrobenzole mit primären

[1]) Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 350, 355, 365ff.

Aminen: dem sehr schwachsauren Nitrobenzol in der blassgefärbten Hydrazinlösung geht parallel die Unfähigkeit des Nitrobenzols mit primären Aminen feste Molekülverbindungen zu geben, während den starken und tiefgefärbten Lösungen starkgefärbte Molekülverbindungen in festem Zustande gegenüberstehen.

Erwähnt sei, dass das symmetrische Trinitrobenzol mit 2 mol. Hydrazin die feste Molekülverbindung $C_6H_3(NO_2)_3 \ldots 2\,NH_2NH_2$ gibt[1]). Dieselbe ist tiefrot gefärbt mit grünem Reflex und wird durch Wasser sogleich in die freien Komponenten aufgespalten. Die erwähnten Forscher halten diesen Körper für eine reine Molekülverbindung, in welcher „der Zusammenhalt durch die Nebenvalenzen zwischen den Stickstoffatomen bewirkt wird, da einfache Lösungsverfahren die Komponenten unverändert zurückgewinnen lassen".

Die oben mitgeteilten Messungen ergeben nun, dass alle drei Nitrogruppen in Wirkung treten, wobei die Farbe dieser Hydrazinlösung derjenigen des festen Körpers ähnelt: die für „eine reine Molekülverbindung" gehaltene lose Kombination verhält sich also im Überschuss der lösenden Komponente wie ein typischer dreiwertiger Elektrolyt:

$$C_6H_3 \begin{cases} NO_2 \cdots H_2NNH_2 \\ NO_2 \cdots H_2NNH_2 \\ NO_2 \cdots H_2NNH_2 \end{cases}.$$

Tabelle 34. Trinitroxylol $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$
[2,4,6-Nitro-1,3-methylbenzol]. Smp. 181·5. $M = 241·08$.

Das (bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getrocknete) Präparat löst sich sehr leicht in Hydrazin, zunächst mit tiefweinroter Farbe, die aber (nach etwa 30 Minuten) in orange übergeht und ein Maximum der Leitfähigkeit gibt, das dann konstant bleibt. Eigenleitfähigkeit des Hydrazins $\varkappa_0 = 2·4 \cdot 10^{-6}$.

$c \cdot 10^4 =$	7·73	16·11	27·82	56·97	95·43
$\lambda_{beob} =$	241·8	237·0	231·6	222·3	216·0
$\lambda_{ber} =$	242·18	236·94	231·60	221·92	212·5

$$\lambda_{ber} = 254 - 425\,\sqrt{c}.$$

Trinitrotoluol gibt mit Hydrazin ein rotes leicht aufspaltbares festes Additionsprodukt[2]).

[1]) Hofmann und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1764. 1910.

[2]) K. A. Hofmann und Kirmreuther, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1765. 1910.

Tabelle 35. Trinitroanisol (= Pikrinsäuremethylester) $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_3$. Smp. 63°. $M = 243{\cdot}07$.

Die (im Vakuum über P_2O_5 bei 35° getrocknete) Verbindung löst sich leicht in Hydrazin und gibt schon in geringsten Konzentrationen eine tiefviolette Lösung. (Bei der Auflösung, bzw. Wechselwirkung zwischen Hydrazin und Trinitroanisol, tritt eine energische Reaktion ein, die zuweilen zur Verpuffung führt.)

$c \cdot 10^4 =$	2·143	6·63	20·12	36·83	65·12
$\lambda_{beob} =$	250·3	(228·9)	209·1	191·8	178
$\lambda_{ber} =$	250·0	235·4	210·7	190·9	—

$$\lambda_{ber} = 269 - 1300\sqrt{c}.$$

In der Reihe der Nitroanisole stehen die Grenzleitfähigkeiten λ_∞ in dem folgenden Verhältnis (für Mononitroanisol setzen wir (*m*-)Nitrophenol):

	Mono-	Di-	Tri-Nitrokörper
	1, 3-$C_6H_4(OH)NO_2$	1, 3, 5 $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2$	$C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_3$
$\lambda_\infty =$	87·4	181	269
Verhältnis:	1	2·07	3·08

Demnach finden wir auch hier das Verhältnis von 1 : 2 : 3, ähnlich wie bei den Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, d. h. Trinitroxylol und Trinitroanisol zeigen in dem (basischen) Lösungsmittel Hydrazin ein den Tricarbonsäuren ähnliches Verhalten, indem sie, gleicherweise wie diese dreiwertigen Elektrolyte, eine von der Zahl der vorhandenen „negativen" Gruppen (NO_2 bzw. $COOH$) abhängige Grenzleitfähigkeit λ_∞ aufweisen. In den gleichartigen Verbindungsreihen ist in grosser Annäherung $\lambda_\infty = K \cdot n$, wenn K der Grenzwert der Leitfähigkeit des Mononitrokörpers der entsprechenden Reihe ist (es ist $K \gtrless 87$) und n die Anzahl (= 1, 2 oder 3) der eingeführten NO_2-Gruppen bedeutet.

Vergleicht man die Trinitrokörper verschiedener Typen miteinander, so zeigt sich, dass 1. die Grenzleitfähigkeiten um so geringer werden, je grösser die Komplexität (oder die Atomzahl) der Molekeln ist und 2. die Ionisationsfähigkeit, gemessen durch die a-Konstanten und die α-Werte, von der Zahl und dem geometrischen Ort der Substituenten im Benzolkern bedingt wird:

	$C_6H_3(NO_2)_3$		$C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_3$		$C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$	$C_6H_3(COOH)_3$
$\lambda_\infty =$	277	>	269	>	254	280
Atomzahl:	18	<	22	<	24	21
a-Konstante:	2500	>	1300	>	425	3180
$\alpha_{1000} = \frac{\lambda_{1000}}{\lambda_\infty} =$	0·715	<	0·848	<	0·947	0·641

Die Tricarbonsäure $C_6H_3(COOH)_3$ hat einen geringeren Dissoziationsgrad α_{1000} als das Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$.

Trinitroxylol und Trinitroanisol verhalten sich analog dem Trinitrobenzol, d. h. sie entsprechen in Hydrazinlösungen dem Verhalten von dreiwertigen Elektrolyten, indem jede einzelne Nitrogruppe mit Anionenfunktionen in Erscheinung tritt. Das Trinitroxylol $C_8H_7(NO_2)_3$ als das komplexere und sperrigere Anion hat eine geringere Ionenbeweglichkeit als Trinitroanisol $C_7H_5O(NO_2)_3$ und Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$:

	$C_6H_3(NO_2)_3$		$C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_3$		$C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$
$\lambda_\infty^\circ =$	277	>	269	>	254
Atomzahl:	18	<	22	<	24

Mit zunehmender Komplexität verringert sich der Grenzwert der Trinitroverbindung.

Trinitroanisol (oder Pikrinsäuremethylester) gibt mit den Aminen gelbe bis tiefrote feste Molekülverbindungen im Verhältnis von 1 (bzw. 2) Nitrokörper: 1 Amin[1]). Mit tertiären Basen hat E. Hertel[2]) typische tiefrote Molekularverbindungen isoliert, die sich beim Erhitzen umlagern in gelbe Pikrate. Den tiefgefärbten Molekülverbindungen wird z. B. die Formel $CH_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \ldots RN(CH_3)_2$ erteilt, sie sind zurückzuführen auf die „Absättigung der Nebenvalenzen der Nitrogruppen durch das Valenzfeld, das die Residualvalenzen des aromatischen Kernes der Base erzeugt" (loc. cit.).

In unserem Fall liegen die Dinge anders; da alle drei Nitrogruppen ionogen wirken, so müssen wir, statt 1 Mol Nitrokörper: 1 Mol Amin, schematisch mindestens 1 $CH_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$: 3 Amin (Hydrazin) ansetzen. Da unsere Lösungen ebenfalls tiefgefärbt sind, so kann es „nicht der aromatische Kern" des Amins sein, der etwa die Farbvertiefung und das Valenzfeld der Residualvalenzen erzeugt.

Ein abweichendes Verhalten trat uns entgegen, als wir solche Trinitroverbindungen der Untersuchung unterwarfen, in welchen kein aromatischer Wasserstoff (am Benzolring) vorhanden war.

Tabelle 36. Trinitromesitylen $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$ [1, 3, 5; 2, 4, 6]. $M = 255{\cdot}1$, Smp. 231°.

Die Löslichkeit der farblosen Verbindung ist bei 0° sehr gering (in 100 g Hydrazin nur etwa 15 bis 20 mg), erwärmt man auf 25°,

---

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 1927, S. 367 und 369.

[2]) E. Hertel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1545. 1928; siehe auch **57**, 1559. 1924.

so geht erheblich mehr in Lösung, namentlich beim längeren Stehenlassen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach rosa, geht dann in ein schwaches Gelb über, um nach Tagen ganz zu verblassen. Eine nach 3stündigem Stehenlassen (bei 25°) erhaltene Lösung ergab für etwa $v = 100$ Liter eine Äquivalentleitfähigkeit $\lambda = 30$. Jedenfalls ist hieraus zu entnehmen, dass diese Trinitroverbindung sich abweichend von den vorher betrachteten (namentlich gegenüber Trinitroxylol) verhält. Entsprechend der geringen Farbtiefe ist auch die Elektrolytnatur nur gering entwickelt, bzw. nur nach längerer Einwirkung des Solvens entwickelbar. Nach K. A. HOFMANN[1]) gibt Trinitromesitylen mit Hydrazin in absolutem Alkohol keine Färbung und keine Molekülverbindung.

Tabelle 37. Trinitro-pseudo-butyl-*m*-xylol
$C_6(NO_2)_3(C_4H_9)(CH_3)_2$ [2, 4, 6; 5; 1, 3]. Smp. 109°.

Die farblosen (stark moschusartig riechenden) Nadeln lösen sich sehr langsam in Hydrazin und geben eine farblose Lösung. Auch nach 6stündigem Stehenlassen trat (bei 28 mg in 100 g Hydrazin) weder eine Färbung, noch ein Leitvermögen ein. Diese eigentümliche Inaktivierung der Trinitrogruppen durch Häufung der Methylgruppen am Benzolring hatte bereits A. WERNER[2]) für Trinitromesitylen hervorgehoben. Dass auch in chemischer Hinsicht (z. B. die Oxydation der Methylgruppen) eine auffallende Trägheit hervorgerufen wird, zeigte LE FÈVRE[3]) an dem Trinitro-pseudo-butyl-xylol, dessen Kernmethylgruppen nicht zu Carboxylgruppen oxydiert werden konnten. Diese Verfestigung im Bau der genannten Trinitrokörper äussert sich auch in ihrer Farblosigkeit; der Ersatz aller aromatischen Wasserstoffe, je drei durch die positiven Alkylreste und die negativen Nitrogruppen, hat eine Art innerer homöopolarer Absättigung hervorgerufen, infolge deren die Ionenbildungstendenz der Nitrogruppen nach aussen hin, gegenüber dem Hydrazin abgeschirmt erscheint.

Die beiden Beispiele zeigen als typische Grenzfälle, wie einerseits die Eigenfarbe, chemische Trägheit (bei Angriffen durch Oxydationsmittel) und Unfähigkeit zur Bildung von „Molekülverbindungen" mit Aminen, andererseits Schwerlöslichkeit in Hydrazin, fehlende

---

[1]) K. A. HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1765. 1910. [2]) A. WERNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4324. 1909. [3]) LE FÈVRE, J. chem. Soc. London **1933**, 979.

Farbvertiefung und Reaktion in den Hydrazinlösungen, sowie Rückgang der Ionenbildung der Nitrogruppen (in Hydrazin) ursächlich miteinander verknüpft sind.

Tabelle 38. β-Trinitronaphthalin (1, 3, 8) [Strukturformel: NO_2 in 8, NO_2 in 1, NO_2 in 3].

Smp. 217°. $M = 263{\cdot}00$.

Die Verbindung ist in Hydrazin sehr gut löslich, die Lösung hat eine braunrote — bei grösserer Konzentration tiefrote — Farbe. Beim Zuschütten der festen Substanz wird sie bereits durch die Hydrazindämpfe ziegelrot gefärbt. Die Leitfähigkeit ist konstant. Eigenleitfähigkeit des Hydrazins $\varkappa_0 = 3{\cdot}46 \cdot 10^{-6}$.

$c \cdot 10^4 =$	1·995	7·75	19·07	41·52	82·45
$\lambda_{beob} =$	173·8	165·4	155·8	145·6	136·6
$\lambda_{ber} =$	173·72	165·50	156·00	145·54	127·7

$$\lambda_{ber} = 182{\cdot}2 - 600\sqrt{c}.$$

Dieses Trinitronaphthalin hebt sich sichtbar von den vorhin untersuchten Trinitroverbindungen ab, der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit $\lambda_\infty = 182{\cdot}2$ liegt tief unterhalb der λ_∞-Werte der letztgenannten Verbindungen. Dagegen entspricht er grössenordnungsmässig dem λ_∞-Wert z. B. des *m*-Dinitrobenzols. Es hat den Anschein, als ob in dem Naphthalinring nur die im selben Ringsystem befindlichen Nitrogruppen der Ionenbildung fähig sind. Zum Vergleich der verschiedenen Nitronaphthaline diene die folgende Zusammenstellung:

	α-Nitronaphthalin	α-Dinitronaphthalin	β-Dinitronaphthalin	β-Trinitronaphthalin
	[Formel: NO_2]	[Formel: NO_2, NO_2]	[Formel: NO_2 NO_2]	[Formel: NO_2 NO_2, NO_2]
a-Konstante =	120	160	81	600
Molarleitfähigkeit λ_∞ =	80·4	77·4	79·1	182·2
Farbe der Lösung:	gelb (bis grün)	braungelb	braunrot	rot

(Feste Molekülverbindungen der Nitronaphthaline mit Aminen scheinen bisher wenig untersucht worden zu sein.)

Während Mono- und Dinitronaphthaline sich wie typische starke binäre Elektrolyte verhalten, erweist sich das β-Trinitro-

naphthalin als ein zweiwertiger Elektrolyt, bzw. als eine starke zweibasische Säure, ähnlich den starken Dinitrobenzolen.

Tabelle 39. Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$. $M = 229{\cdot}05$. $\varkappa = 7{\cdot}4$ und $3{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$. Zwei Versuchsreihen.

Die aus Benzol umkristallisierte nahezu farblose Pikrinsäure löst sich bei grösseren Konzentrationen mit roter, bei geringeren mit orangeroter Farbe, also ähnlich wie das Pikrat $C_6H_2(NO_2)_3O \cdot N(C_2H_5)_4$.

Versuchsreihe:	b	a	b	a	a	b	a	b
$c \cdot 10^4 =$	7·31	10·89	23·95	27·05	58·08	84·15	108·22	136·4
$\lambda_{gef} =$	242	230·4	203·2	203·6	181·6	172·0	165·2	159·2
$(\lambda_{ber} =$	242·3	231·6	202·9	—	—	—	—	—)

$(\lambda_{ber} = 291 - 1800\sqrt{c})$. Der Grenzwert sollte $\lambda_\infty \sim 305$ sein.

Das Bild ist durchaus ähnlich demjenigen des Tetraäthylammoniumpikrats[1]), wie aus der folgenden Gegenüberstellung ersichtlich ist:

	$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot ON(C_2H_5)_4$	$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$
Farbe der Lösung:	gelbrot	orangegelb
α-Konstante =	1990	1800
mol. Grenzwert $\lambda_\infty =$	275·2	~ 300
Dissoziationsgrad $\alpha_{1000} =$	$\frac{212{\cdot}3}{275{\cdot}2} = 0{\cdot}772$	$\frac{234}{300} \sim 0{\cdot}780$

Tabelle 40. Styphninsäure (= Trinitroresorcin $(NO_2)_3[2,4,6]C_6H[1,3](OH)_2$). $M = 245{\cdot}05$. Smp. 175°.

Die (aus Alkohol umkristallisierte und bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getrocknete) Substanz löst sich äusserst heftig in Hydrazin, schon in geringen Konzentrationen ist die Lösung gelb-orange gefärbt. $\varkappa_0 = 2{\cdot}2$ und $3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$.

Vers.-Reihe:	b	a	a	b	b	a	a	a
$c \cdot 10^4 =$	2·49	3·174	6·884	7·759	14·81	20·6	42·08	64·80
$\lambda_{beob} =$	263·7	256·2	233·0	231·5	212·5	203·0	187·0	177·0
$(\lambda_{ber} =$	263	257	233·5	229	199	—	—	—)

$(\lambda_{ber} = 308 = 2840\sqrt{c}.)$

Die aus der Absättigung der Hydroxylgruppe der Pikrinsäure entstandenen Pikrate $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot H_2NR$ liefern das hellgelbe Anion $C_6H_2(NO_2)_3O^-$, ebenso ist das normale Styphnation $C_6H(NO_2)_3 \cdot \langle{}^{O^-}_{O^-}$ hellgelb gefärbt. Die Lösungen beider Säuren in Hydrazin weisen nun

[1]) P. Walden und Hilgert, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 268. 1933.

eine Mischfarbe auf, indem neben den hellgelben Ionen noch andersgeartete, rotgefärbte auftreten. Aus dieser gelb-roten Färbung, sowie den hohen λ-Werten ist unzweideutig auf eine erhebliche Beteiligung der Ionisation auch seitens der Nitrogruppen zu schliessen; der mit Vorbehalt extrapolierte Grenzwert $\lambda_\infty \sim 308$ geht über den Wert der Pikrinsäure hinaus. Die in der KOHLRAUSCHschen Quadratwurzelgleichung $\lambda_c = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$ vorkommenden Konstanten a weisen nach der zunehmenden „Acidität“ der Stoffe den folgenden Gang auf:

	$o\text{-}C_6H_4(NO_2)OH$	$o\text{-}C_6H_3(NO_2)_2OH$	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	$C_6H(NO_2)_3(OH)_2$	$C_6H_3(COOH)_3$
$a =$	80	1080	1800	2840	3180
$\lambda_\infty =$	87·1	178·5	$\gg 291$	$\gg 308$	280
$\alpha_{1000} =$	$\frac{85{\cdot}5}{87{\cdot}1} = 0{\cdot}970$	$\frac{144{\cdot}3}{178{\cdot}5} = 0{\cdot}809$	$\frac{234}{\sim 300} = 0{\cdot}780$	$\frac{218}{\sim 308} \sim 0{\cdot}709$	0·641

Die für eine Verdünnung $v = 1000$ berechneten klassischen Dissoziationsgrade α zeigen die erheblichen Unterschiede in der „Stärke“ dieser Stoffe, wobei als Vergleich die echte Benzoltricarbonsäure angereiht ist. Die Grenzwerte der molaren Leitfähigkeit von Pikrinsäure ($\lambda_\infty \sim 300$) und Styphninsäure ($\lambda_\infty \sim 308$) überragen diejenigen der typischen Tricarbonsäure ($\lambda_\infty = 280$), weisen also darauf hin, dass die beiden Nitroverbindungen mehr als vier Ionen in der Hydrazinlösung mobilisieren können, gleichsam als vier- bis fünfbasische Elektrolyte wirken.

Tabelle 41. Tetranitro-diphenylmethan

$$(NO_2)_2 \underset{(2\cdot4)}{C_6H_3} \cdot \overset{H}{\underset{H}{C}} \cdot \underset{(2\cdot4)}{C_6H_3}(NO_2)_2. \quad M = 348{\cdot}10.$$

Das aus Eisessig umkristallisierte Präparat schmolz bei 181°; es löst sich in Hydrazin gut und gibt schon in ganz geringen Konzentrationen eine tiefblaue bis blauschwarze Lösung.

$t = 0°$	$c \cdot 10^4$	Zeit	λ	Zeit	λ
$\varkappa_0 = 4{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	3·251	½ Std	21·9	24 Std.	104·5

Die Leitfähigkeit ist veränderlich; die starke zeitliche Zunahme weist auf den Eintritt und Verlauf von chemischen Umgruppierungen hin. Durch die Wahl dieser Verbindung sollte eine Entscheidung darüber geliefert werden, ob die vier an zwei Benzolringen befindlichen Nitrogruppen — formal gleich zwei m-Dinitrobenzolen — sogleich aktiviert werden. Bei der gewählten Verdünnung sollte dann

für die Leitfähigkeit etwa $\lambda_c \gtreqless 300$ sein. Der tatsächlich erhaltene Wert ist aber $\lambda_c = 21{\cdot}9$. Die ausserordentliche Farbvertiefung weist jedoch auf weitgehende Verzerrungen des Gebildes durch die Gegenwart des Lösungsmittels hin.

Anhang.

Tetranitromethan $C(NO_2)_4$, bei 0° tropfenweise in das mit Hydrazin gefüllte Leitfähigkeitsgefäss gebracht, wies eine explosionsartige Reaktion auf, die weitere Untersuchung unterblieb.

Erythrittetranitrat $C_4H_6(O{\cdot}NO_2)_4$ löste sich in Hydrazin unter heftiger Gasentwicklung und Erwärmung; infolgedessen wurde auch hier von einer Untersuchung abgesehen.

II. Theoretischer Teil.

A. Besprechung der allgemeinen Ergebnisse.

Die im experimentellen Teil geschilderten Tatsachen rücken von der qualitativen Seite her drei Erscheinungsgruppen in den Vordergrund. Erstens: die zahlreichen aromatischen Nitroverbindungen sind in dem wasserfreien Hydrazin löslich. Zweitens: diese nahezu farblosen oder schwach gelblichen Nitrokörper geben in dem farblosen Hydrazin (bei 0°) tiefgefärbte Lösungen, die alle Übergänge von gelb, rot, orange, grün, blau und violett darstellen, und zwar je nach der chemischen Natur und den Substitutionsorten der aromatischen Nitrokörper: ob Mono-, Di-, Trinitrokörper, ob Kohlenwasserstoffe, Äther, Ester usw. Drittens: die im geschmolzenen Zustande zu den Nichtleitern gehörenden Nitrokörper erweisen sich in ihren Hydrazinlösungen als gute Stromleiter, bzw. die gefärbten Lösungen weisen Leitfähigkeitswerte auf, die den typischen starken Elektrolyten, z. B. binären Alkali- und Tetraäthylammoniumsalzen, eigen sind[1]). Deutlich lassen sich — auf Grund der Grösse der molaren Leitfähigkeit, bzw. des Verlaufes der Leitfähigkeit mit der Verdünnung ($\lambda - V$-Kurve) — diese Elektrolyte in Gruppen teilen, die von der Anzahl der wirksamen Nitrogruppen abhängen. Um einen Anschluss an typische (schwache) Elektrolyte herzustellen, wurden zum Vergleich die molaren Leitfähigkeiten von aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren gemessen. Ganz allgemein ergab sich, dass sowohl die

[1]) Vgl. P. Walden und H. Hilgert, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 241. 1933.

„anomalen“ Nitrokörper-Elektrolyte, als auch die normalen Carbonsäuren dem Gesetz von KOHLRAUSCH gehorchen, indem die Grenzwerte der molaren Leitfähigkeit λ_∞ nach der Quadratwurzelgleichung $\lambda_\infty = \lambda_c + a\sqrt{c} = \lambda_c + a/\sqrt{v}$ extrapoliert werden können. Trägt man nun nach dieser Gleichung die für die fortschreitenden $\sqrt{c}$-Werte erhaltenen λ_c-Werte in das Koordinatensystem ein, so erhält man Kurvenbilder, die in den Fig. 1, 2 und 3 wiedergegeben sind.

In der Fig. 1 sind diejenigen Nitrokörper vereinigt, deren Grenzwerte um $\lambda_\infty \gtreqless 85$ liegen und deren a-Konstanten = 80 bis 120 (bis 176) sind: ihnen laufen parallel die Monocarbonsäuren mit $\lambda_\infty \sim 87$ und $a = 100$ bis 130.

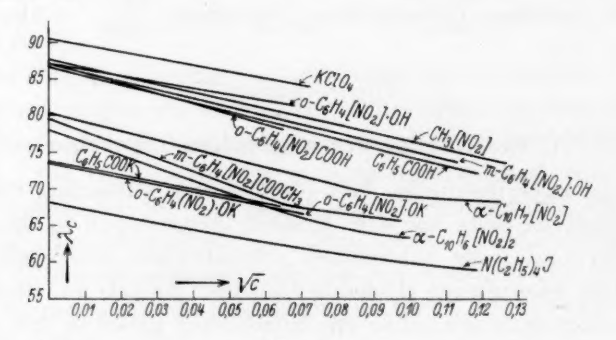


Fig. 1.

Fig. 2 bringt die (meist zwei Nitrogruppen enthaltenden) Nitrokörper, deren molare Grenzwerte $\lambda_\infty \sim 180$, deren a-Werte = 450 bis 600 bis 1080 betragen: die entsprechenden Dicarbonsäuren (Phthalsäuren) weisen die Grenzwerte $\lambda_\infty \sim 205$ und a-Konstanten = 680 bis 1300 auf.

Fig. 3 umfasst die Ergebnisse der Messungen an Trinitroverbindungen (auch Pikrinsäure und Styphninsäure), und wiederum ändert sich der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit sprunghaft, indem λ_∞ = (254 bis) 270 bis 291 bis 308 ist, andererseits die Konstanten auf a = 1300 bis 2800 ansteigen; die parallel gemessene Benzoltricarbonsäure hat den Grenzwert $\lambda_\infty = 280$, während die a-Konstante = 3180 erreicht.

Die beiden Klassen — Nitrokörper und Carbonsäuren — zeigen in jeder der drei Gruppen ein übereinstimmendes Verhalten, indem die Grenzwerte von Mono- zu Di- zu Tri-Nitrokörpern bzw. -Carbonsäuren im Verhältnis von 1 : 2 : 3 springen, während parallel die

α-Konstanten von 100 zu 600 zu 2800 ansteigen. Der Dissoziationsvorgang der Carbonsäuren ist eindeutig, z. B.

$$C_6H_5COOH[+H_2N\cdot NH_2] \rightleftarrows C_6H_5COO^- + H^+ \text{ (bzw. } H_3^+N\cdot NH_2),$$

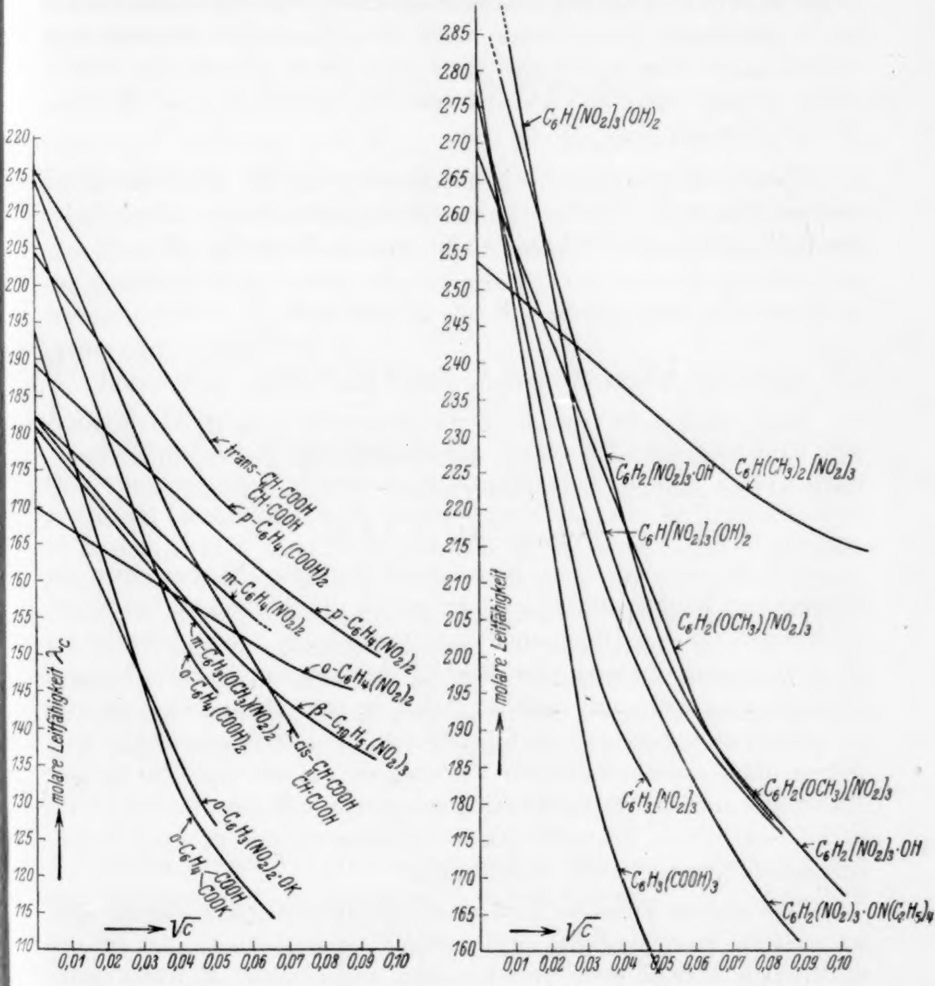


Fig. 2. Fig. 3.

das abdissoziierte Proton kann sich solvatisieren und das Hydrazoniumkation $H_3^+N\cdot NH_2$ bilden. Aus dem farblosen und schlechtleitenden Hydrazin ($\varkappa_0 \sim 10^{-6}$) als Solvens und den Carbonsäuren bilden sich in normaler Weise durch stufenweise Dissoziation die farblosen Ionen.

Anders muss der Vorgang bei den Nitrokörpern verlaufen: der Übergang dieser Nichtleiter in vorzügliche Elektrolyte wird von einer sinnfälligen Farbänderung der Lösung begleitet. Es entsteht nun die Frage nach der Natur der entstandenen Elektrolyte und nach der Art der vorhandenen Ionen, sowie nach dem Grade der eingetretenen Dissoziation? Wie äussert sich die Anzahl der im Nitrokörper befindlichen Nitrogruppen, und wie wirkt sich die Konstitution der Molekeln der Nitrokörper aus?

Für die aliphatischen Nitrokohlenwasserstoffe gilt bekanntlich die Reaktionsmöglichkeit unter Wanderung eines Wasserstoffatoms an die Nitrogruppe und Bildung der Nitro-aci-Form[1]), z. B.

$$CH_3 \cdot NO_2 \rightleftarrows CH_2 = N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} \rightleftarrows \left(CH_2 = N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} \right)^- + H^+ ,$$

$$\text{bzw. } H^+ + H_2N \cdot NH_2 = H_3^+N \cdot NH_2 .$$

Dieser Fall trifft tatsächlich für Nitromethan in Hydrazinlösung zu: die Umgruppierung in die Aci-Form erfolgt sofort unter Gelbfärbung und Bildung eines sehr starken Hydrazoniumsalzes

$$CH_2 = NOO \cdot H_3NNH_2 .$$

Für die aromatischen Nitrokörper mit den Nitrogruppen im Benzol- und Naphthalinring scheidet jedoch die Bildung solcher Nitro-aci-Formen als eine allgemeingültige Deutung aus. Beim Nitrobenzol ($t = 0°$) tritt nur eine schwache Elektrolytbildung ein, die zeitlich einem Maximum zustrebt, um nachher durch weitere chemische Vorgänge zu schlechteren Elektrolyten hinzuführen. In α-Nitronaphthalin tritt jedoch unter charakteristischer Färbung alsbald ein typischer starker Elektrolyt auf: im Naphthalinring müssten wir daher ein (bei $t = 0°$) leicht bewegliches Wasserstoffatom annehmen, um zu einer hypothetischen Nitro-aci-Form zu gelangen.

Eine weitere Tatsache tritt hinzu: die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe (und ähnliche) sind dadurch ausgezeichnet, dass sie mit zahlreichen Aminen feste Verbindungen, sogenannte „Molekülverbindungen" liefern, die intensiv gefärbt sind[2]). Wie sind diese „Molekülverbindungen" zusammengesetzt und chemisch gebaut?

---

[1]) Vgl. auch Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1297. 1927. Vgl. dazu Ingold, J. chem. Soc. London **1933**, 1126. [2]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindnngen, 1927, S. 338 bis 349.

B. Ansichten über die Konstitution der „Molekülverbindungen" von Nitrokörpern.

I. Für die gefärbten Molekülverbindungen der aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe mit Aminen sind die folgenden Formulierungen gebräuchlich, z. B.

$$RN\langle{}^{O}_{O} \ldots NHR_2$$ (A. WERNER)[1],

bzw. $R \cdot NO_2 \ldots C_nH_{m-1}(NH_2)$ (P. PFEIFFER)[2],

wobei in diesen „Molekülverbindungen" die stickstoffhaltigen Reste NH_2 „frei als Substituenten vorkommen und nicht etwa die koordinative Bindung der Komponenten übernehmen". Es kann „die Affinität der nitroiden Komponente nur von der Nitrogruppe ausgehen", und wir müssen die „Stickstoffatome der Nitrogruppen als Chromophore ansprechen" (PFEIFFER[2])).

Betrachten wir aus der Schar unserer Untersuchungsobjekte die Dinitrobenzole.

Während bei der Bildung fester Molekülverbindungen (bzw. Anlagerungsprodukte) nur das *m*-Dinitrobenzol ein grosses Anlagerungsvermögen für Amine zeigt[3]), lehren unsere Versuche in Hydrazin, dass in Lösungen alle drei Dinitrobenzole gleich schnell und in gleichem Sinne jene typisch gefärbten Neubildungen mit Hydrazin geben. Während im festen Zustande die Addition überwiegend, unabhängig von der Anzahl der Nitrogruppen, im Verhältnis von 1 Mol des Nitrokörpers: 1 Mol des Addenden erfolgt[4]), bewirkt das Hydrazin in der Lösung eine ionogene Betätigung jeder der zwei Nitrogruppen, und zwar sogleich, es treten also in Wechselwirkung mindestens

$$1\ \mathrm{Mol} \cdot R\langle{}^{NO_2}_{NO_2} + 2\ \mathrm{Mol} \cdot H_2N \cdot NH_2.$$

Gehen wir zu Trinitroverbindungen über, so erweisen sie sich als „dreibasisch" in Hydrazin, d. h. mindestens

$$1\ \mathrm{Mol} \cdot R' \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} + 3\ \mathrm{Mol} \cdot H_2N \cdot NH_2$$

---

[1]) A. WERNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4328. 1909. [2]) P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen, 1927, S. 338 bis 349. [3]) Vgl. P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen, 1927, S. 361. [4]) Vgl. P. PFEIFFER, loc. cit., S. 336 und 360.

sind an der Elektrolytbildung beteiligt. Dass die Bildung einer Nitro-aci-Form (vgl. I) hier nicht in Frage kommt (etwa im Fall von Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3 \rightarrow C_6(NOOH)_3$), ist valenzchemisch für den Benzolring ausgeschlossen, muss aber als völlig undiskutierbar erscheinen, wenn wir etwa Trinitroanisol $C_6H_2(NO_2)_3(OCH_3)$ und Trinitroxylol $C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$ betrachten, die gar nicht drei aromatische Wasserstoffe enthalten und trotzdem dreibasisch wirken.

II. Eine chinoidartige Struktur für die „Molekülverbindungen" zwischen Nitrokohlenwasserstoffen und Aminen ist wiederholt in Erwägung gezogen worden, so z. B. für *o*-Gruppierungen (Kenner und Burton)[1]:

N NHR / :N(=O)OH , bzw. CH₃ / NO₂ / NHR / :N(=O)OH und CH₃ / :N(=O)OH. / RHN NO₂

Diese Formulierung im Sinne einer Pseudosäure haben unlängst Field, Garner und Smith[2]) bei ihrer Untersuchung der aromatischen Nitrokörper (Dinitrobenzole, Dinitrotoluole) in flüssigem Ammoniak zur Erklärung der gelbgefärbten wenig dissoziierten Molekülverbindungen in Lösung benutzt, z. B.:

=NO₂H / NH₂ / NO₂

während für die tiefgefärbten *m*-Dinitroverbindungen die Ionisationsgleichung

$$R(NO_2)_2 + 2\,NH_3 \rightleftarrows R(NO_2)_2,\ 2\,NH_3 \rightleftarrows R(NO_2)_2^{2-} + N_2H_6^{2}$$

als wahrscheinlich hingestellt wird (Garner und Gillbe)[3]). Die *o*- und *p*-Dinitroverbindungen sind erheblich schwächere Elektrolyte als die *m*-Verbindungen, doch diese, wie jene zeigen eine zeitliche Zunahme der Ionisation bis zu einem Maximum[3]); Versuche bei $-40°$ C zur Herstellung von festen Verbindungen des Typus $R(NO_2)_2 \cdot 2\,NH_3$ waren erfolglos[4]). Ihrerseits hatten Buehler und Heap[4]) für *m*-Dinitro-

[1]) Kenner und Burton, J. chem. Soc. London **117**, 855. 1920. [2]) Field, Garner und Smith, J. chem. Soc. London **127**, 1230. 1925. [3]) Garner und Gillbe, J. chem. Soc. London **1928**, 2893, 2903. [4]) Buehler und Heap, J. Am. chem. Soc. **48**, 3171. 1926.

benzol (und 2, 4-Dinitrotoluol) die folgende chinoide Form aufgestellt (die die Amin-Molekülverbindung als ein Ammoniumsalz deutet):

$$\left[O{=}C_6H_3(NO_2){=}N{-}OH + H_2NR \longrightarrow O{=}C_6H_3(NO_2){=}N{-}OH \cdot H_2NR \right]$$

Hiernach käme auf 1 Molekel Dinitrobenzol nur 1 Molekel Base (Amin), was mit unseren Messungen nicht übereinstimmt, sowie für Trinitroanisol, Trinitroxylol usw. zu ganz unwahrscheinlichen Benzolbindungen führen müsste.

III. Für die Nitrophenole sind gelegentlich chinoide[1]) Bindungen vorgeschlagen worden, z. B. für *p*-Nitrophenolnatrium

$$C_6H_4(NO)_2ONa \longrightarrow O{=}C\langle{}^{CH=CH}_{CH=CH}\rangle C{=}N\langle{}^{O}_{ONa}.$$

Nach den von uns in Hydrazinlösungen erhaltenen Daten verhalten sich alle drei Nitrophenole durchaus gleichartig, die Salzbildung kann daher für die *p*-Verbindung k[illegible] anders als für die *m*- oder *o*-Form stattfinden. Zugleich tritt eine [illegible] oder weniger starke Färbung auf, und zwar $m > o > p$, wobei für die *m*-Form keine chinoide Form in Frage kommt, ferner sind sowohl die Hydrazin-, als auch die Alkalisalze aller drei Nitrophenole praktisch gleich starke Elektrolyte, z. B. bei $t = 0°$ und $v = 375$ Liter:

o-Nitrophenol (+ Hydrazin)	*o*-Nitrophenol —Kalium	*m*-Nitrophenol —Natrium	*p*-Nitrophenol (+ Hydrazin)
$\alpha_{375} = \frac{82{\cdot}97}{87{\cdot}1} = 0{\cdot}952$	$\frac{68{\cdot}60}{73{\cdot}5} = 0{\cdot}936$	$\frac{55{\cdot}45}{58{\cdot}5} = 0{\cdot}947$	$\frac{82{\cdot}67}{86{\cdot}7} = 0{\cdot}953$

Aus dieser Übereinstimmung im Verhalten aller drei Nitrophenole schliessen wir rückwärts auf eine übereinstimmende Elektrolytbildungsreaktion, bzw. auf die Bildung gleichartiger Anionen, z. B.

[1]) HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1086. 1906. Vgl. auch BUEHLER, HISEY und WOOD, J. Am. chem. Soc. **52**, 1939. 1930; siehe auch **48**, 3168. 1926. Dagegen HANTZSCH, Lieb. Ann. **492**, 77. 1932.

Nitrophenol—Natrium in Lösung

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\O\end{matrix}\right\rangle\Big\}^- + Na^+$$

Anion

bzw. freies Nitrophenol in Hydrazinlösung

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\O\end{matrix}\right\rangle\Big\}^- + H^+ \cdot H_2N \cdot NH_2 \; (\rightleftarrows HO \cdot C_6H_4NO_2^- + H_2N \cdot NH_2)$$

Anion.

Mit anderen Worten: die negative Ladung des Anions in allen drei Nitrophenolen $(NO_2 \cdot C_6H_4)OH$ wird wesentlich von dem O-Atom des Hydroxyls getragen, wobei die Nitrogruppe je nach ihrem Ort im Benzolring einen gewissen Betrag mitübernimmt, bzw. das Elektron durch Anziehung ablenkt.

Neuerdings hat HANTZSCH[1]) an Stelle der chinoïden Formen, unter Entwicklung der Chromoisomerie, für die farbigen Metallsalze der Nitrophenole folgende Formeln aufgestellt:

gelbe Salze	rote Salze
$ON \cdot C_6H_4 \cdot O$	$N \cdot C_6H_4 \cdot O$
$O \cdots\cdots Me$	$O_2 \cdots\cdots Me.$

Es sind also „mindestens zwei Sauerstoffatome an die Metalle gebunden" (loc. cit.).

IV. Man kann gegebenenfalls auch von folgenden Erwägungen ausgehen[2]): der Nitrokörper $Ar \cdot NO_2$ trete mit einem Amin zu dem Additionsprodukt nach nachstehenden Reaktionen zusammen:

$$ArNO_2 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!NR \longrightarrow Ar \cdot N\!\begin{matrix}\diagup OH\\ - NHR\\ \diagdown O\end{matrix}$$

und

$$Ar \cdot N\!\begin{matrix}\diagup OH\\ - NHR\\ \diagdown O\end{matrix} + H_2NR \longrightarrow Ar \cdot N\!\begin{matrix}\diagup O \cdot H_3NR\\ - NHR\\ \diagdown O\end{matrix} .$$

Letzteres wäre eine salzartige Verbindung und ionisationsfähig. Zu bedenken ist hierbei aber, dass im Falle des Hydrazins wir neben der sauren Hydroxylgruppe den basischen Hydrazinrest am selben Stickstoffatom hätten, d. h. $Ar \cdot N\!\begin{matrix}\diagup OH\\ - HN \cdot NH_2\\ \diagdown O\end{matrix}$, was eine Art innerer

[1]) HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1086. 1906. Vgl. auch BUEHLER, HISEY und WOOD, J. Am. chem. Soc. **52**, 1939. 1930; siehe auch **48**, 3168. 1926. Dagegen HANTZSCH, Lieb. Ann. **492**, 77. 1932. [2]) WALDEN und BIRR, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 290. 1933.

Bindung zu einem amphoteren Stoff erleichtern könnte. Da diese Verbindungen bereits durch kaltes Wasser gespalten werden und z. B. den Nitrokörper unverändert zurückliefern, dürfte eine solche Bindungsweise sehr wenig wahrscheinlich sein. Dieselbe käme erst recht nicht in Betracht für Additionsverbindungen zwischen Nitrokörpern und tertiären Aminen: die letzteren besitzen kein bewegliches Wasserstoffatom, das als Proton in Frage käme, trotzdem kennen wir tiefgefärbte „Molekülverbindungen" von Dimethylanilin, Dimethyltoluidin, Diäthylnaphthylamin und andere mit aromatischen Nitrokörpern. Das Zustandekommen solcher Verbindungen ist daher auf die Wirkung der „Nebenvalenzen" zurückgeführt worden. Bemerkenswert ist das unterschiedliche Verhalten der Trinitrokörper: es liefern mit Hydrazin feste Molekülverbindungen: Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$, $2\,H_2N \cdot NH_2$, keine Molekülverbindungen: Trinitroxylol (jedoch Färbung), Trinitromesitylen und Trinitro-pseudo-butyl-xylol (kaum gefärbte Lösung), in Hydrazinlösung wirken ionogen: mit allen drei Nitrogruppen das Trinitrobenzol und Trinitroxylol, mit keiner Nitrogruppe Trinitromesitylen und -pseudo-butyl-xylol.

V. Neuerdings ist — auf Grund der Elektronentheorie — die seit A. Werner[1]) vertretene Anschauung von der Bildung solcher „Molekülverbindungen $R \cdot NO_2 \ldots N \begin{smallmatrix} R \\ R \\ R \end{smallmatrix}$" (infolge der Absättigung von Nebenvalenzen zwischen der Nitrogruppe und dem dreiwertigen Stickstoffatom der Amingruppe) bestritten worden. So haben Bennett und Willis[2]) für tertiäre und sekundäre, bzw. primäre Amine die folgenden Formulierungen vorgeschlagen mit „vorhergehender Aktivierung" der Nitroverbindung:

$$Ar - N \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \longrightarrow Ar - \overset{+}{N} \begin{smallmatrix} O \\ \overset{+}{O} \end{smallmatrix} \longrightarrow \begin{matrix} Ar - \overset{+}{N} \begin{smallmatrix} O \\ \bar{O} \end{smallmatrix} \\ | \\ R_3\overset{+}{N} \end{matrix}$$

oder

$$\longrightarrow \begin{matrix} Ar - \overset{+}{N} \begin{smallmatrix} \bar{O} \\ \bar{O} \end{smallmatrix} \\ | \\ R_2\overset{+}{N}H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Ar - \overset{+}{N} \begin{smallmatrix} \bar{O} \\ OH \end{smallmatrix} \\ | \\ R_2N \end{matrix} .$$

Über die Elektrolyteigenschaften eines solchen Körpers machen die Autoren keine Andeutungen.

[1]) A. Werner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4328. 1909. [2]) Bennett und Willis, J. chem. Soc. London **1929**, 258.

Formal entspricht aber auch dieses Bild der Bindung zwischen den Stickstoffatomen und führt zu dem Modell, das wir vorhin (IV) besprochen und als unbefriedigend bezeichnet hatten. INGOLD[1]) wiederum formuliert auf Grund der Dipolmomente die Nitrogruppe $\overset{+}{-N}\langle{}^{O|^-}_{O|}$ (und nicht wie gewöhnlich: $\overset{+}{-N}\langle{}^{O^-}_{O}$). Nimmt man an, dass die Bildung der Molekülverbindung zwischen Nitrokörper und Amin mittels kovalenter Bindungen erfolgt, wobei das Amin der „Donor", der Nitrokörper der „Acceptor" ist, so lässt sich elektronentheoretisch das folgende Bild konstruieren[2]):

$$Ar \cdot NO_2 + RNH_2 \rightarrow \begin{array}{l} \quad\;\; R \;\; Ar \\ H:\ddot{N}:\ddot{N}:\ddot{O}: \\ \quad\;\; H:\ddot{O}: \end{array}$$

Über die Eigenschaften, bzw. das elektrochemische Verhalten einer derart formulierten Verbindung wird nichts ausgesagt.

C. Über die Konstitution der in Hydrazinlösung aus Nitrokörpern entstehenden Elektrolyte.

Die besprochenen aromatischen Nitroverbindungen sind im geschmolzenen Zustande praktisch den Nichtelektrolyten zuzuzählen, da die Eigenleitfähigkeit etwa $\varkappa \sim 10^{-8}$ beträgt. Auch das Lösungsmittel Hydrazin ist für sich ein schlechter Leiter, und zwar von der Grössenordnung des Leitfähigkeitswassers, d. h. $\varkappa \sim 10^{-6}$. Diese nichtleitenden Nitroverbindungen werden aber in dem Hydrazin als Lösungsmittel zu hochwertigen Elektrolyten entwickelt, ähnlich wie es durch das (amphotere) Lösungsmittel Wasser mit den sogenannten starken Halogenwasserstoff-Säuren HA und den Basen B geschieht, z. B.:

$$HA + H_2O \rightleftarrows H^+ \cdot H_2O + A^-, \text{ bzw. } B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH.$$

Das Lösungsmittel Hydrazin kann seinerseits folgendermassen dissoziieren:

$$H_2N \cdot NH_2 \rightleftarrows H_2N \cdot NH^- + H^+,$$

und $$H^+ + H_2N \cdot NH_2 \rightleftarrows H^+ \cdot H_2N \cdot NH_2,$$

oder $$2\,H_2N \cdot NH_2 \rightleftarrows H_2N \cdot NH^- + H_3N \cdot NH_2 \text{ (solvatisiertes Proton).}$$

In welcher Weise kann nun der gelöste Nitrokörper $ArNO_2$ diesem Dissoziationsschema des Hydrazins gegenüber reagieren, um einen

---

[1]) INGOLD, J. chem. Soc. London **1933**, 1126. [2]) BUEHLER, HISEY und WOOD, J. Am. chem. Soc. **52**, 1943. 1930.

starken Elektrolyten zu geben und dem tatsächlichen Verhalten desselben zu entsprechen?

1. Falls $Ar \cdot NO_2$ ein Proton aufnehmen würde, so hätten wir die Reaktion:

$$ArNO_2 + H_2N \cdot NH_2\ (= H^+ + HN \cdot NH_2) = ArNO_2H^+ + HNNH_2.$$

Der Nitrokörper (als Base betrachtet) erscheint hier im Kation: tatsächlich tritt er aber bei der Überführung als das gefärbte Ion an der Anode auf.

2. Gehen wir umgekehrt vor und lassen den Nitrokörper ein Proton abgeben, z. B.:

$$ArNO_2 (= Ar^I NO_2^- + H^+) + H_2N \cdot NH_2 = Ar^I NO_2^- + H_3N \cdot NH_2,$$

so stossen wir wiederum auf Widersprüche: da auch ein Trinitroxylol $C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$ mit seinen drei Nitrogruppen als ein „dreiwertiger" Elektrolyt wirkt, so müssten drei aromatische Wasserstoffatome als Protonen austreten können, obgleich nur eines vorhanden ist: „dreibasisch" ähnlich der Benzoltricarbonsäure wirkt auch Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$, — eine Abtrennung der drei vorhandenen Wasserstoffatome als Protonen müsste aber die Konstitution des Benzolringes in grundlegender Weise verändern.

3. Lassen wir formal den Nitrokörper mit dem Hydrazin zu einer Komplexverbindung zusammentreten und dann Protonen abdissoziieren:

$$R \cdot NO_2 + H_2N \cdot NH_2 \rightarrow [RNO_2 \cdot H_2N \cdot NH_2] \rightarrow [RNO_2 \cdot H_2N \cdot NH]^- + H^+,$$

so müsste bei der Elektrolyse eine reichliche Wasserstoffentwicklung an der Kathode auftreten, was jedoch für das analoge Schema mit flüssigem Ammoniak nicht beobachtet worden ist[1]).

Die aromatischen Nitrokörper als Elektrolyte in Hydrazin verhalten sich demnach anomal.

4. Theoretisch verbleibt dann die Möglichkeit eines Elektronenaustausches. Lassen wir der Einfachheit halber die Nitrogruppe ein Elektron abgeben, d. h.

$$Ar \cdot NO_2 - \ominus \xrightarrow{+H_2N \cdot NH_2} ArNO_2^+ + H_2^-N \cdot NH_2,$$

so hätten wir den Nitrokörper als Kation und das Hydrazin als Anion, was gemäss 1. als den experimentellen Befunden widersprechend ausscheidet;

---

[1]) Field, Garner und Smith, J. chem. Soc. London **127**, 1233; siehe auch 1228. 1925.

5. betrachten wir andererseits die Hydrazinmolekeln als Elektronenspender und den Nitrokörper als Elektronenempfänger, also

$$H_2N \cdot NH_2 - \ominus \xrightarrow{+ArNO_2} H_2N \cdot \overset{+}{NH_2} + \overline{N}O_2 \cdot Ar,$$

so gelangen wir zu einem Nitrokörper-Anion und einem positiven Hydrazinion, was den Ergebnissen der Überführungsversuche vollständig entspricht und — ohne die Frage etwaiger Zwischenvorgänge auszuschalten — das Verhalten auch bei den Leitfähigkeitsmessungen in einfachster Weise wiedergibt. — Denkbar wäre noch der Fall, dass die Nitrogruppe $-NO_2$ nicht bloss ein Elektron, sondern deren zwei aufnimmt, etwa

$$6.\ 2\,H_2N \cdot NH_2 - 2\ominus \xrightarrow{+Ar \cdot NO_2} \begin{matrix}\overline{O}\\ \overline{O}\end{matrix} \rangle N \cdot Ar + 2\,H_2^+N \cdot NH_2,$$

alsdann würde jede Nitrogruppe als ein zweiwertiges Anion[1]) wirken und einen ternären Elektrolyten liefern — die Leitfähigkeits- und Grenzwerte λ_∞ der Mononitroverbindungen weisen aber auf ein Verhalten hin, wie es für die typischen binären Salze charakteristisch ist (vgl. Fig. 2). Ebenso scheidet die Annahme aus, dass jede Hydrazinmolekel etwa zwei Elektronen[2]) abgibt:

$$H_2N \cdot NH_2 - 2\ominus \xrightarrow{+[Ar \cdot NO_2]} [H_2N \cdot NH_2]^{2+} + 2\,NO_2 \cdot Ar, \text{ bzw. } \begin{matrix}\overline{O}\\ \overline{O}\end{matrix} \rangle N \cdot Ar,$$

da auch hierbei ein ternärer zwei-einwertiger Elektrolyt, bzw. ein binärer zwei-zweiwertiger entstehen würde, dessen $\lambda - V$-Kurve ganz anders verlaufen müsste.

Die unter 5. gegebene Ionisationsgleichung sei daher als die wahrscheinlichste betrachtet. Zu ihrer Stütze wollen wir Erscheinungen und Tatsachen anführen, die gleichfalls solche anomale Elektrolyte und anomale Ionisationsvorgänge betreffen.

Erstens sei auf das „saure" Lösungsmittel Schwefeldioxyd verwiesen: in dem flüssigen SO_2 werden tertiäre Basen, z. B. Chinolin C_9H_7N, in Elektrolyte umgewandelt[3]), ebenso verhalten sich in demselben „sauren" Lösungsmittel auch (amphotere) Triarylmethyle, z. B. Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ wie Elektrolyte[3]).

---

[1]) Für die Ionisationsvorgänge von Nitrokörpern in flüssigem Ammoniak hatten Field, Garner und Smith (loc. cit.) der Nitrogruppe zwei negative Ladungen erteilt: $R-N\langle\begin{matrix}O^-\\ O^-\end{matrix}$. [2]) Ein solches 2-wertiges Kation NH_3^{2+} wurde gelegentlich in Betracht gezogen. Vgl. Garner und Gillbe, J. chem. Soc. London **1928**, 2892. [3]) P. Walden, Z. physikal. Ch. **43**, 445 bis 453. 1903. Siehe auch H. Ulich, Z. Elektrochem. **39**, 483. 1933.

Auf Grund dessen war schon damals (1902) diese „anomale" Elektrolytbildung derart gedeutet worden, dass wir das Amin, bzw. das freie Radikal Triphenylmethyl zum Kation werden liessen, indem sie Elektronen an die Molekeln des „sauren" Lösungsmittels SO_2 abgaben und diese zu Anionen machten, z. B.:

$$\underset{III}{C_9H_7N} + \underset{IV}{SO_2} (= \underset{V}{C_9H_7N} \cdot \underset{VI}{SO_2}) = \underset{V}{C_9H_7N^{2+}} + SO_2^{2-},$$

bzw. $$2\, C_9H_7N + SO_2 (= (C_9H_7N)_2 \cdot \underset{IV}{SO_2}) = 2\, C_9H_7N^+ + SO_2^{2-},$$

und ähnlich $$2(C_6H_5)_3C + SO_2 = 2(C_6H_5)_3C^+ + SO_2^{2-}$$ [1])

Zweitens: Ersetzt man das „saure" Lösungsmittel SO_2 durch noch stärkere Säurereste, wie z. B. den Perchlorsäurerest $(ClO_4)_2$, so muss man folgerichtig zu noch stabileren und noch mehr salzähnlichen Produkten gelangen, da die Elektronenaffinität des ClO_4-Restes erheblich grösser ist als diejenige des SO_2. Es gelingt daher auch die Vereinigung und Isolierung von ganz schwachen tertiären aromatischen Aminen mit dem ClO_4-Rest, z. B.

$$(C_7H_7)_3N \cdot ClO_4 \quad \text{und} \quad (C_7H_7)_2N \cdot N(C_7H_7)_2 \cdot ClO_4$$

(E. Weitz und Mitarbeiter)[2]).

Dass diese ClO_4-Verbindungen des Tri-*p*-tolylamins und des Tetra-*p*-tolylhydrazins tatsächlich Salzcharakter haben und sich dem elektrolytischen Verhalten stärkster binärer Salze (z. B. des Tetraäthylammoniumjodids oder -perchlorats) anschliessen, ist unlängst gezeigt worden (Walden und Birr)[3]).

Der Vorgang liess sich formal in Parallele setzen zu der Salzbildung zwischen Alkalimetall und Halogen, z. B.:

$$2\, Na + Cl_2 \rightarrow 2\, [(Na - \ominus)(Cl + \ominus)] \rightarrow 2\, Na^+ + 2\, Cl^-,$$

bzw.

$$2(C_7H_7)_2N \cdot N(C_7H_7)_2 + (ClO_4)_2 \rightarrow 2[(C_7H_7)_2N \cdot N(C_7H_7)_2 - \ominus)(ClO_4 + \ominus)]$$
$$\rightarrow 2(C_7H_7)_2N \cdot N(C_7H_7)_2^+ + 2\, ClO_4^-.$$

Das dreiwertige Amin (als Tetratolylhydrazin) gibt ein Perchlorat und erscheint nun mit vierwertigem Stickstoff. Wie die Alkalimetalle, existieren auch diese Amine im freien Zustande.

---

[1]) Vgl. loc. cit. und P. Walden, Chemie der freien Radikale, 1924, S. 154.
[2]) E. Weitz und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2307. 1926; **60**, 545 und 1203. 1927. [3]) Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **168**, 107. 1934.

Drittens: Gehen wir jetzt umgekehrt vor; statt des freien stark sauren Perchloratrestes verwenden wir Verbindungen mit typischen negativen (sauren) Resten, z. B. aromatische Nitroverbindungen, und das schwachbasische Tetratolylhydrazin ersetzen wir durch das freie stärker basische Hydrazin, das nun zugleich als Lösungsmittel dient und infolge seiner erheblichen Dielektrizitätskonstante (DK = 58·5 bei 0°) die Ionisation fördert. Der Hydrazintypus ist in beiden Fällen gleich geblieben. Ähnlich den freien Alkalimetallen, die leicht unter Elektronenabgabe in Kationen übergehen und schon an der Luft sich oxydieren, oxydiert sich auch das Hydrazin schon durch den Luftsauerstoff. Der Sauerstoff der Nitroverbindungen ist zu fest gebunden, um (bei der Versuchstemperatur $t = 0°$ C) direkt oxydierend auf das Hydrazin zu wirken, wohl aber kann die Nitrogruppe grundsätzlich dieses Bestreben betätigen wollen, wodurch die Elektronen in der Hydrazinmolekel mobilisiert und zu der Nitrogruppe herübergezogen werden: das Ergebnis kann in der Bildung einer heteropolaren oder semipolaren labilen salzartigen Verbindung $Ar \cdot NO_2 \cdot H_2N \cdot NH_2$ bestehen, in welcher das Hydrazin — wie oben — mit einem vierwertigen Stickstoffatom auftritt. Die Bildung und elektrolytische Dissoziation dieser Verbindung wird dadurch begünstigt, dass das Hydrazin — als „Donor" gegenüber dem Nitrokörper als „Acceptor" des Elektrons — zugleich das Lösungs- und Ionisierungsmittel für das System ist.

Wir kommen daher zu dem Schluss, dass die Ionisierung der Nitrokohlenwasserstoffe in Hydrazin ein Vorgang ist, der — scheinbar in den Hauptzügen — ohne Protonenabgabe oder Protonenaufnahme verläuft, sondern in einer Elektronenreaktion besteht, wobei je eine Hydrazinmolekel unter Umbildung in ein Kation ein Elektron auf je eine geeignete Nitrogruppe des aromatischen Nitrokörpers überträgt. Wenn wir mit x (= 1, 2, 3 . . .) die Anzahl der am Benzolring befindlichen Nitrogruppen bezeichnen, so erfolgt die Ionisation derselben nach dem allgemeinen Schema:

$$Ar' \cdot (NO_2)_x + y\, H_2N \cdot NH_2 \text{ (Solvens)} \rightleftarrows [Ar'(NO_2)_x^{x\ominus} \cdot x(\overset{\oplus}{H_2}N \cdot NH_2)]$$
$$\rightleftarrows Ar'(NO_2)_x^{x\ominus} + x\, \overset{\oplus}{H_2}N \cdot NH_2.$$

Die Verbindung zwischen Nitrokörper und Hydrazin, bzw. zwischen allen Nitrogruppen und Hydrazin braucht offenbar eine gewisse Zeit zu ihrer Entstehung: je nach der Konstitution des Nitrokörpers

kann sie sogleich, d. h. innerhalb der wenigen Minuten eintreten, die für die Zugabe und Auflösung der gewogenen Substanz zu dem vorgekühlten Hydrazin erforderlich sind, oder sie erfordert eine längere Zeit. Im ersteren Fall bleibt die nach der schnellen Auflösung ermittelte Leitfähigkeit beim längeren Verweilen der Apparatur in Eiswasser konstant, im anderen Fall weist sie eine zeitliche Zunahme auf.

Nach dem vorhin aufgestellten Bildungs- und Dissoziationsschema ist hinsichtlich der Ionenzahl und des Verlaufes der $\lambda - V$-Kurve für die Nitrokörper in Hydrazin ein ähnliches Bild zu erwarten, wie für die ein- bis mehrbasischen aromatischen Carbonsäuren in Hydrazin. Das Anion z. B. der Phthalsäure weist ja dieselbe Atomzahl auf ($C_6H_4\langle{COO^- \atop COO^-} = 16$) wie das Dinitrobenzolanion ($C_6H_4\langle{NO_2^- \atop NO_2} = 16$), nur die Kationen sind im letzteren Fall $H_2^+N \cdot NH_2$, bei den Carbonsäuren aber $H_3^+N \cdot NH_2$. Aus den Fig. 2 und 3 ersehen wir ferner, dass in beiden Elektrolytgruppen — Polycarbonsäuren und Polynitrokörpern — die Kurven „Leitfähigkeit-Verdünnung" steil ansteigen; in beiden Fällen wird man an eine unvollständige bzw. stufenweise Dissoziation denken. Beim Vergleich der klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \lambda_v / \lambda_\infty$, sowie der α-Konstanten der Kohlrauschschen Gleichung für die entsprechenden Polynitro- und Polycarbonsäuren ergibt sich, dass die Nitrokörper vollständiger dissoziiert erscheinen als bei denselben Verdünnungen die Carbonsäuren.

Geht man von den Erfahrungen in Hydrazinlösungen aus und überblickt nun das Verhalten der aromatischen Nitrokörper zu den Aminen, bzw. die Bildung der sogenannten „Molekülverbindungen", so ist zuallererst das qualitativ übereinstimmende Verhalten der Farbvertiefung festzustellen, wie es einerseits bei den festen „Molekülverbindungen" vorhanden ist, andererseits aber in den flüssigen Gemischen von Nitrokörper und Amin, sowie in den elektrolytischen Lösungen der Nitrokörper in den ionisierenden Aminen (z. B. Hydrazin und Ammoniak) auftritt. Es liegt nahe, in allen diesen Fällen auch die gleichen inneren Vorgänge für die übereinstimmenden äusseren Erscheinungen vorauszusetzen, wobei sinngemäss Gradunterschiede (z. B. betreffend die chemische Zusammensetzung, Stabilität, Ionisierungstendenz) durch die individuellen Eigenschaften der Komponenten bedingt werden müssen. Hiernach erscheint die übliche Formulierung der „Molekülverbindungen", etwa

$$Ar \cdot NO_2 \ldots . C_nH_{m-1}(NH_2),$$

als unzureichend, um die Ionenbildung zu erklären. Im Einklang mit der Bildung und Elektrolytnatur des Typus $(Ar)_3N \cdot ClO_4$ betrachten wir auch die genannten „Molekülverbindungen“ als chemische Verbindungen, in denen der dreiwertige Stickstoff des Amins in Gegenüberstellung zur Nitrogruppe des aromatischen Körpers sich befindet, wobei eine semipolare (bis polare) Bindung sich einstellt und eine salzähnliche Verbindung mit vierwertigem (basischem) Stickstoff resultiert:

$$Ar \cdot NO_2 + H_2NR \rightarrow Ar \cdot NO_2 \cdot H_2NR \text{ (= Aminiumsalz).}$$

Wenn die festen „Molekülverbindungen“ zwischen Polynitrokörpern und Aminen vorwiegend nur im Verhältnis von 1 Mol : 1 Mol zusammengesetzt sind, obgleich jede Nitrogruppe eine Aminmolekel binden sollte, so erinnert dieses an das Verhalten der Ammoniumsalze z. B. schwacher organischer Polycarbonsäuren, auch hier kristallisieren oft aus den neutralisierten Lösungen nur die sauren Salze aus (oder die neutralen verlieren an der Luft einen Teil der Base). Die Ionisation der obigen „Aminiumsalze“ erfolgt nur in geeigneten Solventien (Solvationisation), indem Lösungsmittelmolekeln sich einlagern, bzw. die potentiellen ionogenen Gruppen des gelösten Stoffes durch Elektronenaustausch aktivieren. Wir nennen diese Art der „anomalen“ Elektrolyte Solvoelektrolyte. (Als Prototyp: Schwefeldioxyd für tertiäre Basen usw., Hydrazin für Nitrokohlenwasserstoffe.)

Zusammenfassung.

1. Als Lösungs- und Ionisierungsmittel wurde das „basische“ Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ gewählt; seine Tendenz zur Entziehung und Bindung der Protonen ist grösser als diejenige des Lösungsmittels Wasser, und seine Dielektrizitätskonstante DK = 58·5 (bei $t = 0°$) ist praktisch gleich derjenigen des Wassers DK = 58 bei 100°. Es ergab sich, dass in Hydrazin eine Reihe von aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen, Nitroäthern, Nitroestern usw. relativ leicht löslich ist, indem die Lösungen, je nach der Natur des aufgelösten Nitrokörpers, bei 0° charakteristisch — von hellgelb bis braungelb, rot, grün, blau, violett — gefärbt sind.

2. Diese Färbungen der (verdünnten) Lösungen entsprechen in den meisten Fällen den Farben der festen „Molekülverbindungen“, die aus denselben Nitrokörpern und aromatischen Aminen (meist 1 Mol : 1 Mol) gebildet werden und leicht wieder in die Komponenten zerfallen bzw. aufgespalten werden.

3. Die gefärbten Lösungen der im geschmolzenen Zustande nichtleitenden Nitrokörper erweisen sich in Hydrazin als vorzügliche

Elektrolyte, wobei ihre $\lambda - V$-Kurven einen ähnlichen Verlauf besitzen, wie typische Salze, bzw. ihre Leitfähigkeitswerte ebenfalls für grössere Verdünnungsgebiete dem KOHLRAUSCHschen Gesetz $\lambda_v = \lambda_\infty - a/\sqrt{v}$ gehorchen.

4. Wählt man als Vergleichsmass die molaren Leitfähigkeitswerte der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren in Hydrazin, so ergibt sich für die molaren Grenzwerte λ_∞ der Monocarbonsäuren, dass sie von derselben Grössenordnung sind wie diejenigen der Mononitroverbindungen, die Grenzwerte der Dicarbonsäuren entsprechen grössenordnungsmässig denjenigen der Dinitrokörper, und die Grenzwerte der Tricarbonsäuren sind ihrer Grösse nach vergleichbar mit den Endwerten λ_∞ der Trinitrokohlenwasserstoffe.

5. Auf Grund der Leitfähigkeitswerte besteht demnach eine bemerkenswerte Analogie in der Ionenbildungstendenz der ein-, zwei- und dreibasischen Carbonsäuren mit den aromatischen Mono-, Di- und Trinitrokörpern.

6. Die Nitrogruppe der aromatischen Körper erweist sich also in Hydrazinlösungen als eine eigenartige Ionenbildnerin; verglichen mit der Carboxylgruppe, kann z. B. das Dinitrobenzol sogar ein stärker dissoziierender Elektrolyt sein als die Benzoldicarbonsäure (Phthalsäure).

7. Durch Überführungsversuche kann gezeigt werden, dass in den gefärbten Lösungen dass gefärbte Ion ein Anion ist und den Nitrokörper enthält; andererseits kommt dem farblosen Kation nicht die Eigenschaft eines Hydrazoniumions $H_3^+N \cdot NH_2$ zu, da bei der Elektrolyse keine entsprechende Wasserstoffmenge entwickelt wird, dann aber auch deswegen, weil die zur etwaigen Bildung der Hydrazoniumionen erforderliche Anzahl von aromatischen Wasserstoffatomen entweder in dem Nitrokörper nicht vorhanden oder aus strukturellen Gründen für eine chinoide Bindung nicht mobilisierbar ist.

8. Als einfachstes Reaktionsschema ergibt sich zwangsläufig in Hydrazin $[H_2N \cdot NH_2]$ das folgende:

$$Ar \cdot NO_2 + [H_2N \cdot NH_2] \rightleftarrows (ArNO_2 \cdot H_2N \cdot NH_2) \rightleftarrows ArNO_2^- + H_2^+N \cdot NH_2,$$

bzw. für Polynitrokörper bei einer stufenweisen Dissoziation:

$$Ar'(NO_2)_x + [H_2N \cdot NH_2] \rightleftarrows (Ar' \cdot (NO_2)_x \cdot (H_2N \cdot NH_2)_x)$$

$$\rightleftarrows \left(Ar' \begin{matrix} (NO_2)_{x-1} \cdot (H_2N \cdot NH_2)_{x-1} \\ NO_2^- \end{matrix} \right) + H_2^+N \cdot NH_2$$

$$\rightleftarrows Ar' \begin{matrix} (NO_2)_{x-2} \cdot (H_2N \cdot NH_2)_{x-2} \\ (NO_2)_2^{2-} \end{matrix} + 2 H_2^+N \cdot NH_2$$

$$\rightleftarrows \cdots Ar \cdot (NO_2)_x^{x-} + x H_2^+N \cdot NH_2.$$

Infolge der Massenwirkung und der spezifischen Eigenschaften des Lösungsmittels Hydrazin bildet sich aus dem Nitrokörper und den Molekeln des Solvens eine chemische Verbindung, indem unter den sonstigen konstitutiven Voraussetzungen je eine Nitrogruppe mit je einer Hydrazinmolekel zu einem Solvoelektrolyten sich zusammenfindet: bei der Ionenspaltung wirkt die Nitrogruppe als Elektronenacceptor, während die Hydrazinmolekel als „Donor" sich betätigt und Kation wird.

9. Die komplexen Nitrokörper in Hydrazinlösungen als Anionenbildner treten formal als negative freie Radikale auf, ähnlich dem Perchloratrest $(ClO_4)_2$, und das einfache Hydrazin wirkt radikalähnlich wie die tetraarylierten Hydrazine, die ebenfalls als freie positive Radikale sich betätigen[1]).

10. Da dieselben Nitrokörper ganz allgemein mit den Aminen meist tiefgefärbte Systeme bilden, welche als „Molekülverbindungen" auch in fester Form isoliert werden können, so ist in Anlehnung an die Ergebnisse in Hydrazinlösungen der Schluss naheliegend, dass grundsätzlich auch hier chemische Verbindungen vorliegen, indem infolge der Gegenüberstellung der Nitrogruppe und des Aminrestes eine (semipolare) Bindung stattfindet, z. B.:

$$Ar \cdot NO_2 + ArNH_2 \rightarrow [Ar \cdot NO_2 \cdot H_2NAr].$$

11. Während das gewöhnliche Schema für Säure—Base-Dissoziation die Abgabe bzw. Aufnahme eines Protons voraussetzt, z. B.:

$$AH \rightarrow A^- + H^+ \text{ bzw. } B + H^+ \rightleftarrows B \cdot H^+,$$

vollzieht sich an den Nitrokörpern in Hydrazin der Ionenbildungsvorgang vermutlich unter Abgabe bzw. Aufnahme des Elektrons:

$$Ar \cdot NO_2 + H_2N \cdot NH_2 \rightleftarrows [Ar \cdot NO_2 \cdot H_2N \cdot NH_2] \rightleftarrows Ar \cdot NO_2^- + H_2^+N \cdot NH_2,$$

$$\text{bzw. } H_2N \cdot NH_2 \rightleftarrows H_2N \cdot NH_2^+ + \ominus, \text{ bzw. } \ominus + NO_2Ar \rightleftarrows NO_2^- \cdot Ar.$$

Es bildet sich also in der Lösung die Verbindung des vierwertigen Stickstoffes, die das abnorme Hydraziniumkation

$$H_2N \cdot NH_2^+$$

liefert. Ausserdem gibt das Hydrazin mit Carbonsäuren und Phenolen (unter Protonenaufnahme) Verbindungen des fünfwertigen Stick-

[1]) Seinerzeit betrachtete Th. Curtius das Hydrazin „auf Grund von dessen Additionsfähigkeit an Metallsalzen als zweiwertiges Radikal $= \overset{V}{H_2N} - \overset{III}{NH_2}$" (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 770. 1896).

stoffes, die das normale Hydrazoniumkation $H_2N \cdot NH_3$ abdissoziieren:

$$Ar \cdot COOH \rightleftarrows Ar \cdot COO^- + H^+, \text{ bzw. } H^+ + H_2N \cdot NH_2 \rightleftarrows H_3N \cdot NH_2.$$

Das letztere stellt zugleich das solvatisierte Proton (in Hydrazin) dar.

12. In Hydrazinlösungen lassen sich daher zwei Säuretypen verwirklichen, d. h. erstens durch Abgabe des Protons: $AH \rightleftarrows A^- + H^+$, zweitens durch Aufnahme des Elektrons aus einem basischen Medium: $B^{+-} \rightleftarrows B^+ + \ominus$, bzw. $NO_2 \cdot Ar + \ominus \rightleftarrows ArNO_2^-$. Wie in wässerigen Lösungen die Mono-, Di- und Tricarbonsäuren in ihrer „Stärke" sich differenzieren, wenn man etwa negative Gruppen (z. B. Halogen, Nitro-, Cyan-, Hydroxylrest) einführt, so kann in Hydrazinlösungen folgeweise ein aromatischer Mono-, Di- und Trinitrokörper als ein-, zwei- und dreiwertiges Anion wirken, und ähnlich den ein- bis mehrbasischen Carbonsäuren kann die „Stärke" (bzw. die Dissoziationsfähigkeit, gemessen durch $\alpha = \lambda_v / \lambda_\infty$) auch dieser Nitrokörper durch geeignete Substitutionsvorgänge (z. B. Ersatz des aromatischen Wasserstoffes durch die CH_3O- oder $-COOCH_3$-Gruppe) erhöht werden, — hier wie dort spielt der geometrische Ort der Substitution eine Rolle.

13. Als allgemeines Ergebnis lässt sich die Verwendbarkeit des Hydrazins zum Studium von Konstitutions- und Strukturfragen insbesondere der aromatischen Nitroverbindungen ableiten, da die letzteren in Wasser meist unlöslich und praktisch undissoziiert, in Hydrazin jedoch löslich und in den charakteristisch gefärbten Lösungen als Elektrolyte vorhanden sind. Durch Leitfähigkeitsmessungen lassen sich die Einflüsse der Natur und Anzahl, sowie des Ortes der Substituenten auf die Ionisationstendenz aufweisen, sowie die damit zusammenhängenden Stabilitätsverhältnisse der gelösten Molekeln prüfen und veranschaulichen.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.

Februar 1934.

Bücherschau.

Schlussbemerkungen zu dem Nachwort von Herrn Professor Dr. med. R. Degkwitz (Direktor der Universitäts-Kinderklinik Hamburg). Z. physikal. Ch. (A) **168**, 238. 1934.

Unter voller Aufrechterhaltung meiner Ausführungen in dieser Zeitschrift (A) **167**, 245. 1933, habe ich zum „Nachwort“ des Direktors der Universitäts-Kinderklinik Hamburg, Herrn Prof. Dr. med. R. Degkwitz, das mir infolge meiner auch der Schriftleitung bekannten zeitweiligen Abwesenheit von Deutschland erst am 25. April zu Gesicht kam, folgendes abschliessend zu bemerken:

1. Betreffend meine „sinnlose“ Kritik seiner Deutung der Vitamin-D-Wirkung, verweise ich z. B. auf die Besprechung dieses Abschnittes seiner Monographie in „Angewandte Chemie“ **46**, 614. 1933. Von nichtmedizinischer Seite wird dort unter anderem wörtlich ausgeführt:

> In den letzten Kapiteln versucht der Verfasser, die Wirkung des Vitamins D mit seiner Lipoidnatur zu erklären, und teilt ausführliche Messungen z. B. der Kalk- und Phosphorausscheidung nach Gabe von Vitamin D an Versuchstiere mit. Mit den neueren Erkenntnissen, wonach — im Gegensatz zu der mit minimalen Dosen Vitamin D erzielten Fixierung des Kalkes in den Knochen — mit grossen Dosen eine Mobilisierung des Knochenkalkes erreicht wird, dürfte die Theorie des Verfassers allerdings nicht vereinbar sein.

2. Struktur, Eigenschaften und Derivate des Metacholesterins sind von R. de Fazi (Gazz. **61**, 630. 1931; vgl. auch Rendiconti Acc. Lincei (6) **17**, 166. 1933; J. Lifschütz, Arch. Pharmaz. **265**, 450. 1927; **270**, 253. 1932) eingehend beschrieben worden. Wir selbst haben damit gearbeitet (Erg. Enzymforschung **2**, 29. 1933), und es ist auch im Handel erhältlich. In der Arbeit Fazis heisst es unter anderen:

> La metacolesterina cosi isolata, ha realmente una maggiore solubilita in alcool metilico ed etilico, ed in mescolanze di acqua con questi alcooli. Inoltre e stato notato che ha l'importante proprieta di abbassare notevolmente la tensione superficiale delle soluzioni, per cui si comprende quale utile azione eserciti anche in questo senso nell'organismo animale.

Herr Prof. Dr. med. R. Degkwitz reicht mit seiner Kenntnis der Literatur (auch auf diesem Gebiet) nur etwa bis zum Jahr 1921. Überdies habe ich beim Metacholesterin von „reproduzierbaren“ und nicht von „reduzierbaren“ (Degkwitz, S. 240) Versuchen gesprochen.

3. Meine durch das (dritte) Beispiel der Blutgerinnung belegte Kritik hat Herr Prof. Dr. med. R. Degkwitz stillschweigend anerkannt.

Form und Inhalt des Nachwortes des Herrn Prof. Dr. med. R. Degkwitz (Direktor der Universitäts-Kinderklinik Hamburg) sind den obigen Tatsachen entsprechend zu werten, und es kann weiterhin nicht die Aufgabe des Schlusswortes einer Polemik sein, sich mit Belehrungen, Entstellungen und Überheblichkeiten des Gegners im einzelnen auseinanderzusetzen. *F. F. Nord.*

Tables of Cubic Crystal Structure, by I. E. Knaggs, Ph. D., B. Karlik, Ph. D., and C. F. Elam, M. A., D. Sc.; 90 Seiten + leeren Seiten für Anmerkungen, Preis 11/6 d. net. Adam Hilger LTD., 98, Kings Road, Camden Road, London, N. W. 1.

Der erste Teil dieser Monographie bringt zunächst die behandelten anorganischen und organischen Substanzen in alphabetischer Reihenfolge mit ihrer laufenden Nummer in der Haupttabelle und den Nummern der hierzu in der — alphabetisch nach den Verfassern geordneten — Bibliographie aufgezählten Arbeiten. Die Haupttabelle bringt diese Substanzen nach der Kantenlänge der Elementarwürfel geordnet mit der Angabe, ob einfach, körperzentriert oder flächenzentriert kubisch oder Diamantstruktur und Bemerkungen betreffend Entstehung, Temperatur, Modifikation, abweichende Befunde, komplizierterer Aufbau.

Der zweite Teil bringt nach einem ganz entsprechenden alphabetischen Register die Metalle und Legierungen (hauptsächlich binäre) in derselben nach der Grösse der Gitterkonstanten geordneten Reihenfolge.

Besonders wertvoll scheinen die beiden Bibliographien zu sein, die bis etwa August 1931 vollständig sein sollen und von denen die erste 829, die zweite 126 Arbeiten umfasst. *Cl. v. Simson.*

Traité de Biocolloïdologie, von W. Kopaczewski. Bd. II: Biocolloïdes. 517 Seiten mit 67 Figuren und 207 Tabellen. Gauthier Villars, Paris 1931.

Der zweite Band des Werkes von Kopaczewski behandelt in drei Abteilungen die Bodenkolloide, die pflanzlichen und die tierischen Kolloide. Die Einteilung ist nicht ganz streng: die pflanzlichen Eiweisstoffe z. B. fehlen, ebenso die pflanzlichen Farbstoffe, die zum Teil im dritten Teile mit erwähnt sind. Der Versuch eines Gesamtüberblickes über die natürlichen Kolloide sei anerkannt, denn eine derartige Zusammenfassung fehlt in der Literatur. Aber gerade hier, bei einer Darstellung, die rein beschreibend ist und auf eine vertiefte theoretische Kenntnis des Stoffes verzichtet, machen sich die vom Referenten früher geäusserten Bedenken besonders stark geltend. Von den grossen Fortschritten der letzten Jahre findet man wenig oder nichts. Nichts von den Untersuchungen des Torfes (z. B. Stadnikoff), nichts über die Quellung und das permutoide Verhalten des Tones (Wiegner, Vageler, Bradfield) die adsorbierenden Komplexe im Boden (Gedroiz), nichts über die moderne physikalische Chemie der Eiweisstoffe und die Erklärung ihres kolloidchemischen Verhaltens (Pauli, Weber u. a.). Gerade hier macht sich dieser Mangel besonders bemerkbar. (So fehlen z. B. die Untersuchungen über die Spreitung der Eiweisstoffe und die schönen Untersuchungen von Muralt und Edsall am Myosin.) Die Frage nach der Gültigkeit der Hofmeisterschen Reihe bei der Elektrolytflockung steht heute wirklich nicht mehr im Mittelpunkt des Interesses. Der Leser kann unmöglich eine Vorstellung gewinnen, wo die Forschung im Augenblick steht. So muss leider auch diesem Band die letzte Anerkennung, die man dem Bemühen des Autors gerne zollen möchte, versagt bleiben. Ein Eingehen auf Einzelheiten hat kaum Sinn. Es scheint fast, als überstiege die Weite der Aufgabe, die sich der Autor in seinem Buch gestellt hat, wegen der Fülle des Stoffes die Kraft und die Möglichkeit eines Einzelnen. *Lindau.*

Introduction à la théorie des groupes et à ses applications à la physique quantique par EDMOND BAUER. 170 Seiten, 19 × 28 cm. Presses Universitaires, Paris 1933. Preis Fr. 40.—.

Die Bedeutung der Gruppentheorie für die Quantenmechanik der Atome und Molekeln besteht darin, dass sie gestattet, aus der Invarianz der Bewegungsgleichungen gegen Spiegelungen, Drehungen oder Permutationen gleicher Partikel Schlüsse zu ziehen auf die Eigenschaften der Zustände der Atome oder Molekeln (die durch die Eigenfunktionen dargestellt werden). Über diese Anwendung der Gruppentheorie handeln die drei wichtigen und bekannten Bücher von WEYL, WIGNER und VAN DER WAERDEN. Das vorliegende Buch will eine einfache Einführung in den gleichen Gegenstand sein. Es erfüllt diese Aufgabe durch ausführliche Darlegung der Einzelheiten und durch Beschränkung auf die einfachsten Dinge. So werden von den Anwendungen im wesentlichen nur die Folgerungen aus den Dreh- und Spiegelsymmetrien im Atom behandelt (Drehimpuls-Quantenzahlen, Vektorgerüst des Atoms). In der Einteilung des Stoffes ähnelt das Buch der ersten Hälfte des WEYLschen: Vektorraum und unitäre Geometrie, Grundlagen der Quantenmechanik, Theorie der Gruppen (und Darstellungen), allgemeine Anwendungen, Rotationssymmetrie des Atoms (Drehimpuls, Auswahlregeln, Spin, ZEEMAN- und STARK-Effekt). Das Buch ist leicht lesbar und interessant geschrieben und für die erste Einführung in das schwierige Gebiet sehr geeignet. *F. Hund.*

Hydrides of Boron and Silicon, by ALFRED STOCK. 150 Seiten. Ithaca-New York, Cornell University Press 1933. Preis $ 2.—.

Im Jahre 1932 weilte ALFRED STOCK als Non-Resident Lecturer an der Cornell Universität in Ithaca. Seine dort gehaltenen Vorlesungen über die Hydride des Bors und Siliciums erscheinen jetzt in Buchform und geben so die Möglichkeit, das Hauptarbeitsgebiet dieses Forschers, das bisher nur in vielen über Jahre verstreuten Einzelabhandlungen beschrieben worden war, zusammenhängend in Form einer Monographie zu studieren. Bekanntlich ist die erfolgreiche exakte Bearbeitung dieses Gebietes nur durch eine ganz neuartige Experimentierkunst ermöglicht worden. Die bewunderswerten Methoden sind in einem Kapitel für sich beschrieben. Ein besonderer Wert dieser Monographie ist darin zu sehen, dass hier einmal die apparative Technik STOCKS von den fettlosen Ventilen bis zur Schwebewaage zusammenhängend dargestellt ist. Der Bericht über die Silane und deren Derivate ist verhältnismässig kurz, er genügt jedoch, um ein klares Bild von der erstaunlichen Fülle der Beobachtungen und den mit ihnen verknüpften theoretischen Fragen zu erhalten. In zahlreichen Kapiteln folgen dann die Arbeiten über das Bor. Sie haben nicht nur unsere Kenntnis der Chemie dieses Elementes bedeutend erweitert, sondern auch die Entwicklung unserer Anschauungen über Valenz und chemische Bindung in beträchtlichem Mass gefördert, weil die Borhydride sich in das althergebrachte Schema nicht einfügen wollten. Dem Strukturproblem dieser Hydride ist ein besonderer Abschnitt gewidmet, in ihm werden die zahlreichen Theorien der verschiedenen Forscher einander gegenübergestellt und kritisch gegeneinander abgewogen. STOCK kommt zu dem Schluss, dass das Problem noch nicht völlig geklärt sei, vor allem deshalb, weil unsere Kenntnisse von der Natur der chemischen Bindung noch unzulänglich ist. Seiner Ansicht, dass die Chemie des Bors in der zu erwartenden Erweiterung dieser Kenntnisse eine Rolle spielen, ja sogar zu einer

entscheidenden Probe auf die Güte irgendeiner Valenztheorie werden wird, kann man ohne Vorbehalt zustimmen. Die voraussetzungslosen experimentellen Forschungsergebnisse STOCKS werden also mit zu einer Grundlage für die Beantwortung einer der brennendsten theoretischen Fragen werden. *R. Schwarz.*

Die brautechnischen Untersuchungsmethoden, von PAWLOWSKI-DOEMENS. 4. Aufl. R. Oldenbourg, 1932. Preis brosch. M. 11.50, geb. M. 13.—.

Das Buch ist das Standardwerk der Brauereilaboratorien; es braucht in den Kreisen, an die es sich wendet, wohl kaum mehr eine Empfehlung. Die neue Auflage bringt nicht nur gewissenhaft die standardisierten Untersuchungsmethoden sondern vermittelt darüber hinaus die Errungenschaften modernster Laboratoriumstechnik, soweit diese in irgendeinem Zusammenhang mit dem behandelten Spezialgebiet stehen. *F. Bernreuther.*

Die Orientierung von Molekülen an Grenzflächen, von H. FREUNDLICH. Sonderabdruck aus Band XII der „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften". Mit 11 Abbildungen, 32 Seiten. Julius Springer, Berlin 1933.

Der Verfasser gibt eine kritische Zusammenfassung der an LANGMUIR anknüpfenden Experimentalarbeiten über den Molekularzustand in der Grenzschicht zwischen zwei Phasen angereicherter Stoffe. Entsprechend dem vorliegenden Beobachtungsmaterial wird in erster Linie die Grenze Luft | wässerige Lösung in Betracht gezogen. Die Darstellung des Verfassers ist durch seine bekannte vorsichtig abwägende Objektivität ausgezeichnet und bietet wertvolle Anregungen auch für die Grenzgebiete des hier behandelten Gegenstandes. *Volmer.*

Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. BÖTTGER. 1. Teil: Spektroskopische und radiometrische Analyse, bearbeitet von G. SCHEIBE, H. MARK und R. EHRENBERG. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis brosch. M. 34.—, geb. M. 36.—.

Der erste Teil des oben genannten Sammelwerkes enthält wertvolle und nützliche Beiträge.

Zunächst schildert G. SCHEIBE auf 174 Seiten die Methoden der chemischen Spektralanalyse, die sich in die beiden Hauptteile: Emissions- und Absorptionsspektralanalyse einordnen lassen. Der erste Hauptteil bringt als einleitenden Abschnitt die Theorie und die Anregungsmöglichkeiten der Spektren. Hieran schliesst sich die Besprechung der zur Erzeugung, Betrachtung und Ausmessung von Spektren erforderlichen Apparate. Dann folgt die photographische Platte als photometrisches Hilfsmittel und nun als Anwendung des Vorangehenden die Behandlung der qualitativen und der quantitativen Emissionsspektralanalyse. Die klare und übersichtliche Darstellung gibt ein umfassendes Bild der geschilderten Vorgänge und ermöglicht sicherlich dem Anfänger, sich in die Methoden einzuarbeiten. Etwas knapp (auf 34 Seiten) wird die Absorptionsspektralanalyse behandelt, was zum Teil allerdings durch die Vorwegnahme mancher Einzelheiten im ersten Hauptteil begründet ist.

An die chemische Spektralanalyse schliesst sich ein von H. MARK verfasster Abschnitt von 130 Seiten über die chemische Analyse mit Röntgenstrahlen.

Er beginnt mit den Hilfsmitteln für die Röntgenspektroskopie, bringt dann die Systematik der Röntgenspektren sowie die theoretischen Anschauungen über das Zustandekommen der Röntgenspektren. Nun folgt als Anwendung die qualitative und quantitative Analyse mit Hilfe der Emissionsspektren, die quantitative Analyse mittels der Absorptionsspektren, die quantitative Analyse mit Hilfe der Sekundärstrahlenmethode und eine Tabelle der Röntgenemissionslinien. Auch dieser Abschnitt gibt eine vorzügliche Übersicht des behandelten Gebietes.

Die radiometrischen Analysenmethoden, die auf der Beimengung radioaktiver Substanzen beruhen, werden von R. Ehrenberg im letzten Teil des Buches auf 36 Seiten behandelt. Der Verfasser gibt zuerst einen einleitenden Überblick über die radioaktiven Erscheinungen und Messmethoden und bespricht dann die Anwendung der Radioelemente als Indikatoren in der analytischen Chemie. Der Abschnitt enthält eine Anzahl in der Literatur verstreuter Messmethoden und führt in ein Gebiet ein, das noch manche praktische Anwendungsmöglichkeiten bietet.

Sehr zu begrüssen ist, dass in allen drei Abschnitten Anwendungsbeispiele der einzelnen Methoden gebracht werden, und dass ausführliche Literaturverzeichnisse besonders am Ende der beiden ersten Beiträge das Einarbeiten in die betreffenden Arbeitsmethoden erleichtern. *Suhrmann.*

Tabellen zur Berechnung von Mineral- und Gesteinsanalysen, von H. v. Philipsborn, Professor der Mineralogie an der Bergakademie Freiberg i. S. XVII und 313 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis RM. 26.50, Lw. RM. 28.—.

Der Inhalt ist gegliedert in: I. Tabellen der Molquotienten (S. 1 bis 209); II. Tabellen der Gewichtsprozente für die Norm-Minerale (C.I.P.W.-System) und Salz-Minerale (S. 211 bis 243); III. Tabellen der Volumprozente (Volumprozente mal spez. Gewicht) (S. 244 bis 295); IV. Tabellen der theoretischen Zusammensetzung wichtiger Minerale (S. 294 bis 310) mit den dazu gehörigen Übersichten. In einem 7 Seiten umfassenden Vorwort wird die Verwendung der Tabellen zu mineral- und gesteinschemischen Berechnungen erläutert. Diese Anleitung findet sich in deutscher und englischer Sprache, wodurch der Kreis der Interessenten eine beträchtliche Erweiterung erfahren dürfte. Das Buch macht in jeder Beziehung, besonders auch hinsichtlich der Ausstattung einen ausgezeichneten Eindruck.

W. Böttger.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Arbeit von K. F. Bonhoeffer, F. Bach und E. Fajans:

(Vorläufige Mitteilung.)

„Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen mit schwerem Wasserstoff.“ Z. physikal. Ch. (A) **168**, 313. 1934 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 314, Zeile 16 und 17 sind die Worte para und Deuterium vertauscht. Diese Zeilen müssen richtig lauten: 7720 cal für Deuterium, 6380 cal für para-Umwandlung; in einem anderen Falle zu 7290 (Deuterium), 5910 cal (para). Der Unterschied beträgt also 1350 cal.

Autorenregister von Band 168.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

